

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-220419

(P2002-220419A)

(43) 公開日 平成14年8月9日 (2002.8.9)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 8 F 212/14		C 0 8 F 212/14	2 H 0 2 5
216/12		216/12	4 J 1 0 0
G 0 3 F 7/004	5 0 1	G 0 3 F 7/004	5 0 1
7/039	6 0 1	7/039	6 0 1
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R
審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 32 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-346891(P2001-346891)

(22) 出願日 平成13年11月13日 (2001. 11. 13)

(31) 優先権主張番号 特願2000-353875(P2000-353875)

(32) 優先日 平成12年11月21日 (2000. 11. 21)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(71) 出願人 000002200

セントラル硝子株式会社

山口県宇部市大字沖宇部5253番地

(74) 代理人 100079304

弁理士 小島 隆司 (外1名)

最終頁に続く

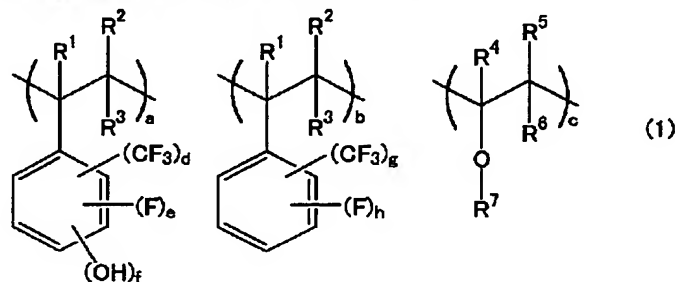
(54) 【発明の名称】 高分子化合物、レジスト材料及びパターン形成方法

(57) 【要約】

* 高分子化合物。

【解決手段】 式(1)で示される繰り返し単位を含む*

【化1】



(R¹, R², R³はH、F、アルキル又はフッ素化されたアルキル、R⁴, R⁵, R⁶はH、F、アルキル又はフッ素化されたアルキル、R⁴~R⁶の中に少なくとも一つフッ素原子を含む。R⁷は酸不安定基、0 < d + e < 5、0 < g + h ≤ 5である。0 < (a + b) / (a + b

+ c) < 1、0 < c / (a + b + c) < 0.8。)

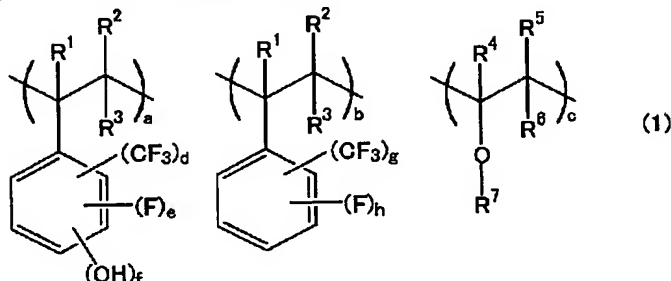
【効果】 本発明のレジスト材料は、高エネルギー線に感応し、200nm以下、特に190nm以下の波長における感度、解像性、プラズマエッチング耐性に優れている。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で示される繰り返し単*

*位を含むことを特徴とする高分子化合物。

【化1】



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は同一又は異種の水素原子、フッ素原子、又は炭素数1～10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基であり、 R^4 、 R^5 、 R^6 は水素原子、フッ素原子、又は炭素数1～4のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基であるが、 R^4 ～ R^6 の中に少なくとも一個以上のフッ素原子を含む。 R^7 は酸不安定基であり、 $0 \leq d < 5$ 、 $0 \leq e < 5$ 、 $0 < f < 5$ 、 $0 \leq g \leq 5$ 、 $0 \leq h \leq 5$ の範囲であり、 $0 < d + e < 5$ 、 $0 < g + h \leq 5$ である。また、 $0 \leq a / (a + b + c) < 1$ 、 $0 \leq b / (a + b + c) < 1$ 、 $0 < (a + b) / (a + b + c) < 1$ であり、 $0 < c / (a + b + c) < 0.8$ である。)

【請求項2】 請求項1記載の高分子化合物を含むことを特徴とするレジスト材料。

【請求項3】 (A) 請求項1記載の高分子化合物、

(B) 有機溶剤、(C) 酸発生剤を含有することを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料。

【請求項4】 更に、(D) 塩基性化合物を含有する請求項3記載のレジスト材料。

【請求項5】 更に、(E) 溶解阻止剤を含有する請求項3又は4記載のレジスト材料。

【請求項6】 (1) 請求項2乃至5のいずれか1項に記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程と、(2) 次いで加熱処理後、フォトマスクを介して波長300nm以下の高エネルギー線もしくは電子線で露光する工程と、(3) 必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

【請求項7】 露光波長が180nm以下100nm以上の真空紫外光、又は1～30nmの軟X線光もしくは電子線であることを特徴とする請求項6記載のパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、微細加工技術に適したレジスト材料のベースポリマーとして有用な高分子化合物並びにレジスト材料及びこれを用いたパターン形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 LSIの高集積化と高速化に伴い、パターンルールの微細化が急速に進んでいる。微細化が急速に進歩した背景には、投影レンズの高NA化、レジストの性能向上、短波長化があげられる。特にi線(365nm)からKrF(248nm)への短波長化は大きな変革をもたらし、0.18μmルールのデバイスの量産も可能となっている。レジストの高解像度化、高感度化に対して、酸を触媒とした化学増幅ポジ型レジスト材料(特公平2-27660号、特開昭63-27829号公報等に記載)は、優れた特徴を有するもので、遠紫外線リソグラフィに特に主流なレジスト材料となった。

【0003】 KrFエキシマレーザー用レジスト材料は、一般的に0.3ミクロンプロセスに使われ始め、0.25ミクロンルールを経て、現在0.18ミクロンルールの量産化への適用、更に0.15ミクロンルールの検討も始まっており、微細化の勢いはますます加速されている。KrFからArF(193nm)への波長の短波長化は、デザインルールの微細化を0.13μm以下にすることが期待されるが、従来用いられてきたノボラックやポリビニルフェノール系の樹脂が193nm付近に非常に強い吸収を持つため、レジスト用のベース樹脂として用いることができない。透明性と、必要なドライエッチング耐性の確保のため、アクリル系やシクロオレフィン系の脂環族系の樹脂が検討された(特開平9-73173号、特開平10-10739号、特開平9-230595号公報、WO97/33198)。更に0.10μm以下の微細化が期待できるF₂(157nm)に関しては、透明性の確保がますます困難になり、アクリル系では全く光を透過せず、シクロオレフィン系においてもカルボニル結合を持つものは強い吸収を持つことがわかった。ポリビニルフェノールにおいては160nm付近に吸収のウィンドウがあり、若干透過率が向上するが、実用的レベルにはほど遠く、カルボニル、炭素炭素間の2重結合を低減することが透過率確保のための必要条件であることが判明し、この点の解決が望まれた。

【0004】 本発明は上記要望に応えるためになされたもので、300nm以下、特にF₂(157nm)、K

20

30

40

50

r_2 (146 nm)、KrAr (134 nm)、Ar₂ (126) nmなどの真空紫外光における透過率と解像度、更にドライエッチング耐性に優れた化学増幅レジスト材料のベースポリマーとして有用な新規高分子化合物並びにこれを含むレジスト材料及びこのレジスト材料を用いたパターン形成方法を提供することを目的とする。

【0005】

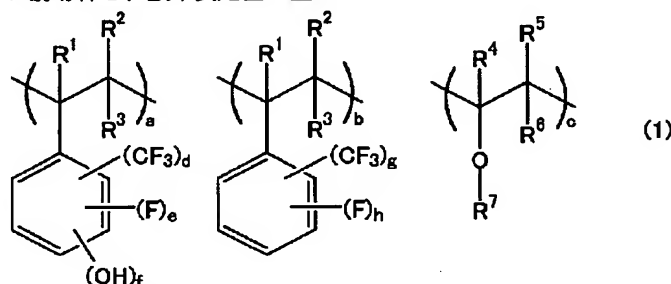
【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、フッ素化されたスチレン誘導体と、酸不安定基で置*

*換したフッ素化ビニルアルコールを共重合させることによって得られたポリマーをベース樹脂として用いることによって、透明性と解像度とドライエッチング耐性を確保したレジスト材料を提供することが可能であることを知見し、本発明をなすに至ったものである。

【0006】即ち、本発明は、下記高分子化合物、レジスト材料及びパターン形成方法を提供する。

請求項1：下記一般式(1)で示される繰返し単位を含むことを特徴とする高分子化合物。

【化2】



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は同一又は異種の水素原子、フッ素原子、又は炭素数1～10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基であり、 R^4 、 R^5 、 R^6 は水素原子、フッ素原子、又は炭素数1～4のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基であるが、 $R^4 \sim R^6$ の中に少なくとも一個以上のフッ素原子を含む。 R^7 は酸不安定基であり、 $0 \leq d < 5$ 、 $0 \leq e < 5$ 、 $0 < f < 5$ 、 $0 \leq g \leq 5$ 、 $0 \leq h \leq 5$ の範囲であり、 $0 < d + e < 5$ 、 $0 < g + h \leq 5$ である。また、 $0 \leq a / (a + b + c) < 1$ 、 $0 \leq b / (a + b + c) < 1$ 、 $0 < (a + b) / (a + b + c) < 1$ であり、 $0 < c / (a + b + c) < 0.8$ である。)

請求項2：請求項1記載の高分子化合物を含むことを特徴とするレジスト材料。

請求項3：(A)請求項1記載の高分子化合物、(B)有機溶剤、(C)酸発生剤を含有することを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料。

請求項4：更に、(D)塩基性化合物を含有する請求項3記載のレジスト材料。

請求項5：更に、(E)溶解阻止剤を含有する請求項3又は4記載のレジスト材料。

請求項6：(1)請求項2乃至5のいずれか1項に記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程と、(2)次いで加熱処理後、フォトマスクを介して波長300 nm以下の高エネルギー線もしくは電子線で露光する工程と、(3)必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

請求項7：露光波長が180 nm以下100 nm以上の真空紫外光、又は1～30 nmの軟X線光もしくは電子

線であることを特徴とする請求項6記載のパターン形成方法。

【0007】即ち、上述したように、ポリビニルフェノールにおいては160 nm付近に吸収のウィンドウがあり、若干透過率が向上するが、実用的レベルにはほど遠く、カルボニル、炭素炭素間の2重結合を低減することが透過率確保のための必要条件であることが判明したが、アクリルに対してフェノールは、エッチング耐性や、アルカリ可溶性において優れた特性を示し、更にハロゲン置換、そのなかでも特にフッ素置換されたものがウィンドウを大きくすることによって透過率向上効果があり、実的に近い透過率を得ることができることがわかった。

【0008】しかし、F₂露光における問題として、フェノール化合物をベースポリマーとして用いた場合、露光量を大きくしていくと一旦露光部が溶解していくが、すぐさま溶解速度が低下していくネガ化が観測されることがあり、フェノールだけでなく脂環性ポリマーを用いた場合においてもネガ化が観測された。これに対してはαメチルフェノールや、フェノールをフッ素化したポリマーなどがネガ化の挙動を抑制しているためであることがわかったが、十分ではなかった。

【0009】透明性が最も高い溶解基として、フッ素化アルコールが挙げられる。フッ素化アルコールを持つシクロオレフィン系レジストのパターン形成例はhttp://ce055.cm.utexas.edu/research/157/157_etch.htm、Proc. SPIE, 3999 37 (2000)、Polym. Mater. Sci. Eng. 1997, 77, 449-450にて報告されている。フッ素化アル

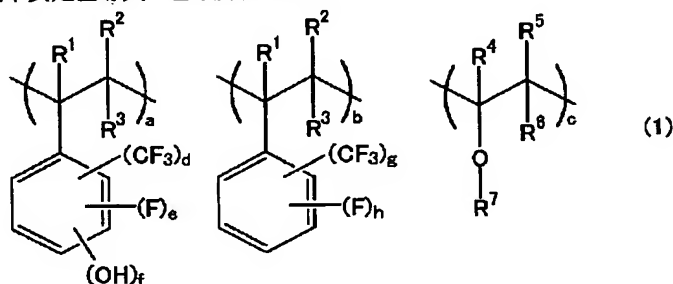
30

40

50

コールはカルボニル結合を持たず、更に、フッ素置換されているため透過率が高い。

【0010】更にフッ素化アルコールは、フェノールの水酸基と同程度のアルカリ溶解性を持ち、基板との密着性も持っている。カルボン酸も基板の密着性が良好で、アルカリ溶解性や、現像液の濡れ性が良好な官能基であるが、フッ素化アルコールよりも酸性度が高いため、僅かなカルボン酸量の違いによって特性が大きく変わり、特性のコントロールが大変難しかった。しかしながら、フッ素化アルコールは酸性度がカルボン酸よりも低く、フェノールと同程度であるため、アルカリ溶解性をコントロールしやすい官能基である。更に、フッ素化アルコールは、ポリマーを重合後に置換基を導入することが可能で、フェノールと同じ酸不安定基導入の合成方法を用*



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は同一又は異種の水素原子、フッ素原子、又は炭素数1～10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基であり、 R^4 、 R^5 、 R^6 は水素原子、フッ素原子、又は炭素数1～4のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基であるが、 $R^4 \sim R^6$ の中に少なくとも一個以上のフッ素原子を含む。 R^7 は酸不安定基であり、 $0 \leq d < 5$ 、 $0 \leq e < 5$ 、 $0 < f < 5$ 、 $0 \leq g \leq 5$ 、 $0 \leq h \leq 5$ の範囲であり、 $0 < d + e < 5$ 、 $0 < g + h \leq 5$ である。また、 $0 \leq a / (a + b + c) < 1$ 、 $0 \leq b / (a + b + c) < 1$ 、 $0 < (a + b) / (a + b + c) < 1$ であり、 $0 < c / (a + b + c) < 0.8$ である。)

【0013】ここで、 $R^1 \sim R^3$ の炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、*n*-オクチル基等を例示でき、特に炭素数1～12、とりわけ炭素数1～10のものが好ましい。フッ素化されたアルキル基としては、上記アルキル基の水素原

子的一部又は全部がフッ素原子で置換されたものであり、トリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、1, 1, 2, 2, 3, 3, 3-ヘptaフルオロプロピル基などが挙げられる。

【0011】以下、本発明につき更に詳しく説明する。本発明の高分子化合物は、下記一般式(1)で示される繰返し単位を含むものである。

【0012】

【化3】

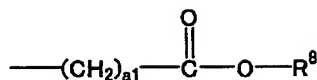
【0014】また、 $R^4 \sim R^6$ のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基などが挙げられ、フッ素化されたアルキル基としては、これらアルキル基の水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換したものが挙げられる。

【0015】上記 R^7 で示される酸不安定基としては、種々選定されるが、特に下記式(2)、(3)で示される基、下記式(4)で示される炭素数4～40の三級アルキル基、炭素数1～6のトリアルキルシリル基、炭素数4～20のオキソアルキル基等であることが好ましい。

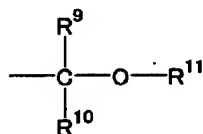
【0016】

【化4】

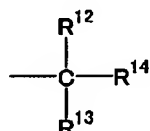
7



(2)



(3)



(4)

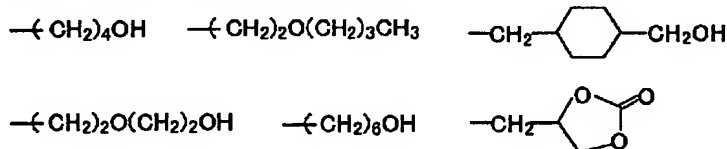
【0017】式(2)において、 R^8 は炭素数4~20、好ましくは4~15の三級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数1~6のトリアルキルシリル基、炭素数4~20のオキソアルキル基又は上記一般式(4)で示される基を示し、三級アルキル基として具体的には、*tert*-ブチル基、*tert*-アミル基、1,1-ジエチルプロピル基、1-エチルシクロペンチル基、1-ブチルシクロペンチル基、1-エチルシクロヘキシル基、1-ブチルシクロヘキシル基、1-エチル-2-シクロペンテニル基、1-エチル-2-シクロヘキセニル基、2-メチル-2-アダマンチル基等が挙げられ、トリアルキルシリル基として具体的には、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチル-*tert*-ブチルシリル基等が挙げられ、オキソアルキル基として具体的には、3-オキソシクロヘキシル基、4-メチル-2-オキソオキサラン-4-イル基、5-メチル-2-オキソオキサラン-5-イル基等が挙げられる。 $a1$ は0~30

*~6の整数である。

【0018】式(3)において、 R^9 、 R^{10} は水素原子又は炭素数1~18、好ましくは1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、*n*-オクチル基等を例示できる。 R^{11} は炭素数1~18、好ましくは1~10の酸素原子等のヘテロ原子を有してもよい1価の炭化水素基を示し、直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、これらの水素原子の一部が水酸基、アルコキシ基、オキソ基、アミノ基、アルキルアミノ基等に置換されたものを挙げることができ、具体的には下記の置換アルキル基等が例示できる。

【0019】

【化5】



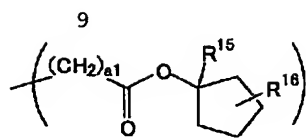
【0020】 R^9 と R^{10} 、 R^9 と R^{11} 、 R^{10} と R^{11} とは環を形成してもよく、環を形成する場合には R^9 、 R^{10} 、 R^{11} はそれぞれ炭素数1~18、好ましくは1~10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。

【0021】上記式(2)の酸不安定基としては、具体的には*tert*-ブトキシカルボニル基、*tert*-ブトキシカルボニルメチル基、*tert*-アミロキシカルボニル基、*tert*-アミロキシカルボニルメチル基、1,1-ジエチルプロピルオキシカルボニル基、1,1-ジエチルプロピルオキシカルボニルメチル基、1-エチルシクロペンチルオキシカルボニル基、1-エチルシ

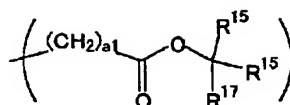
クロペンチルオキシカルボニルメチル基、1-エチル-2-シクロペンテニルオキシカルボニル基、1-エチル-2-シクロペンテニルオキシカルボニルメチル基、1-エトキシエトキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロフラニルオキシカルボニルメチル基等が例示できる。更に、下記式(2)-1~(2)-9で示される置換基を挙げることにもできる。

【0022】

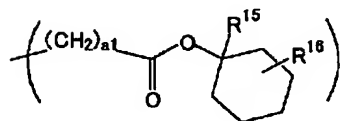
【化6】



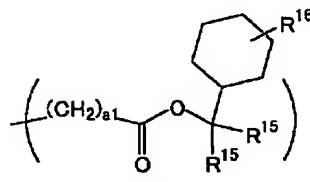
(2)-1



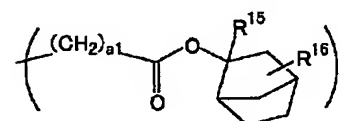
(2)-2



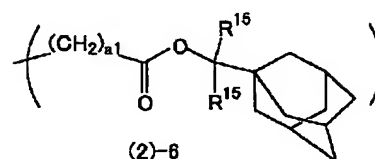
(2)-3



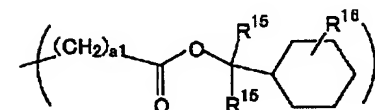
(2)-4



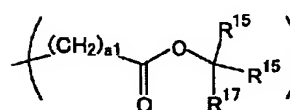
(2)-5



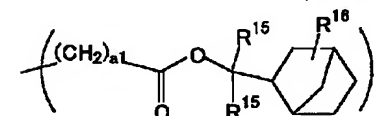
(2)-6



(2)-7



(2)-8



(2)-9

【0023】ここで、 R^{15} は炭素数1～10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、 R^{16} は水素原子、又は炭素数1～10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基である。

【0024】また、 R^{17} は、炭素数2～10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基である。

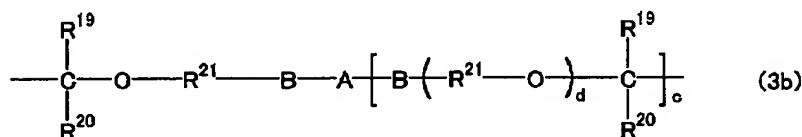
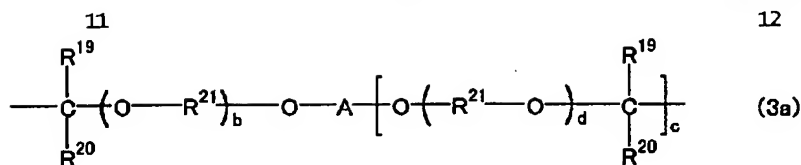
【0025】式(3)で示される化合物を例示すると、1-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-n-プロポキシエチル基、1-イソプロポキシエチル基、1-n-ブトキシエチル基、1-イソブトキシエチル基、1-sec-ブトキシエチル基、1-tert-ブトキシエチル基、1-tert-アミロキシエチル基、1-エトキシ-n-プロピル基、1-シクロヘキシロキ

30 シエチル基、メトキシプロピル基、エトキシプロピル基、1-メトキシ-1-メチル-エチル基、1-エトキシ-1-メチル-エチル基等の直鎖状もしくは分岐状アセタール基、テトラヒドロフラン基、テトラヒドロピラン基等の環状アセタール基等が挙げられ、好ましくはエトキシエチル基、ブトキシエチル基、エトキシプロピル基が挙げられる。

【0026】また、一般式(3a)あるいは(3b)で表される酸不安定基によって分子間あるいは分子内架橋

40 【0027】

【化7】



【0028】式中、 R^{19} 、 R^{20} は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状、分岐鎖状又は環状のアルキル基を示す。又は、 R^{19} と R^{20} は結合して環を形成してもよく、環を形成する場合には R^{19} 、 R^{20} は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。 R^{21} は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、 b 、 d は0又は1～10、好ましくは0又は1～5の整数、 c は1～7の整数である。 A は、 $(c+1)$ 価の炭素数1～50の脂肪族もしくは脂環式飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基又はヘテロ環基を示し、これらの基はヘテロ原子を介在してもよく、又はその炭素原子に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボキシ基、カルボニル基又はフッ素原子によって置換されていてもよい。 B は $-CO-O-$ 、 $-NHCO-O-$ 又は $-NHCONH-$ を示す。

【0029】この場合、好ましくは、 A は2～4価の炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、アルキルトリイル基、アルキルテトライル基、炭素数6～30のアリーレン基であり、これらの基はヘテロ原子を介在していてもよく、またその炭素原子に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボキシ基、アシル基又はハロゲン原子によって置換されていてもよい。ま

た、 c は好ましくは1～3の整数である。

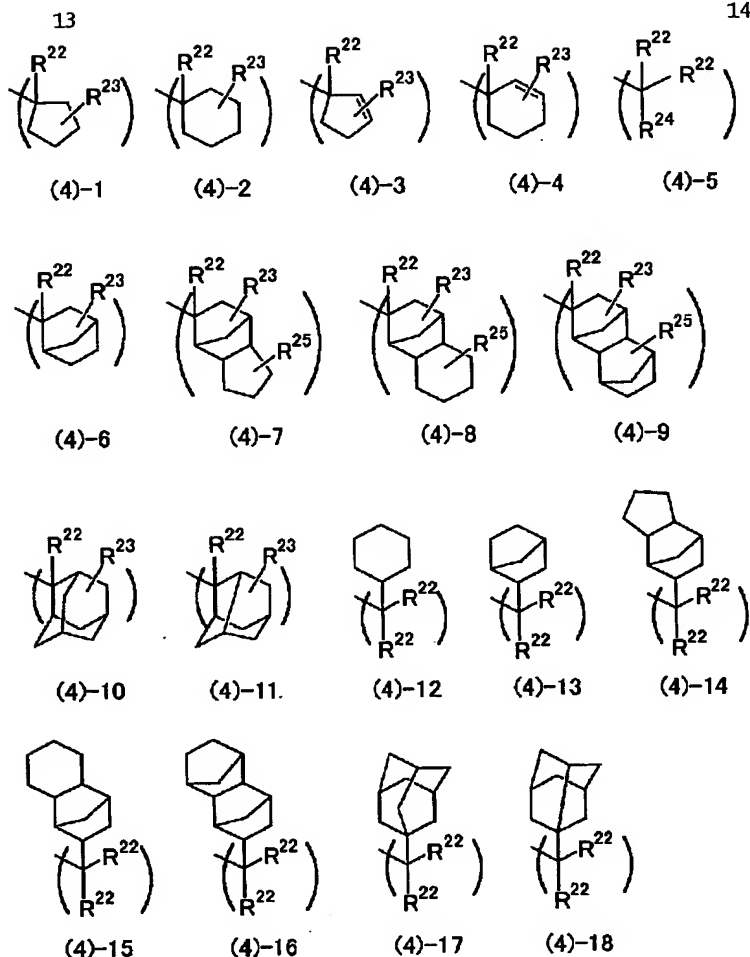
【0030】特に好ましくは、式(3a)において、 R^{19} がメチル基又はエチル基、 R^{20} が水素原子又はメチル基、 b 、 d が0、 c が1、 A がエチレン、1,4-ブチレン又は1,4-シクロヘキシレンである。

【0031】次に、式(4)において R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基等の1価炭化水素基であり、酸素、硫黄、窒素、フッ素などのヘテロ原子を含んでもよく、 R^{12} と R^{13} 、 R^{12} と R^{14} 、 R^{13} と R^{14} とは互いに結合して環を形成してもよい。

【0032】式(4)に示される三級アルキル基としては、*tert*-ブチル基、トリエチルカルビル基、1-エチルノルボルニル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-エチルシクロペンチル基、2-(2-メチル)アダマンチル基、2-(2-エチル)アダマンチル基、*tert*-アミル基等を挙げることができる。

【0033】また、三級アルキル基としては、下記に示す式(4)-1～(4)-18を具体的に挙げることもできる。

【0034】
【化8】



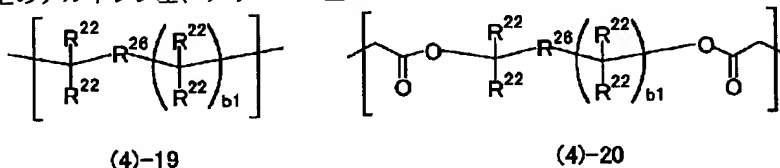
【0035】式(4)-1～(4)-18中、 R^{22} は同一又は異種の炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、又は炭素数6～20のフェニル基等のアリール基を示す。 R^{23} 、 R^{24} は水素原子、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 R^{25} は炭素数6～20のフェニル基等のアリール基を示す。

【0036】更に下記式(4)-19、(4)-20に示すように、2価以上のアルキレン基、アリーレン基で*

*ある R^{26} を含んで、ポリマーの分子内あるいは分子間が架橋されていてもよい。式(4)-19、(4)-20中、 R^{22} は前述と同様、 R^{26} は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基、又はフェニレン基等のアリーレン基を示し、酸素原子や硫黄原子、窒素原子などのヘテロ原子を含んでいてもよい。 b_1 は1～3の整数である。

【0037】

【化9】



【0038】更に、式(4)中の R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} は酸素、窒素、硫黄などのヘテロ原子を有していてもよく、具体的には下記式(5)-1～(5)-7に示すものを挙げることができる。

【0039】式(2)、(3)、(4)中の R^8 、 R^{11} 、 R^{14} は、フェニル基、p-メチルフェニル基、p-エチルフェニル基、p-メトキシフェニル基等のアル

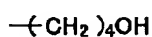
コキシ置換フェニル基等の非置換又は置換アリール基、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基等や、これらの基に酸素原子を有する、あるいは炭素原子に結合する水素原子が水酸基に置換されたり、2個の水素原子が酸素原子で置換されてカルボニル基を形成する下記式(5)-1～(5)-7で示されるようなアルキル基、あるいは式(5)-8、(5)-9で示されるオキソア

ルキル基を挙げることができる。

【0040】

*【化10】

*



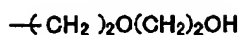
(5)-1



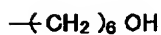
(5)-2



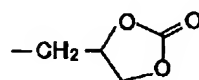
(5)-3



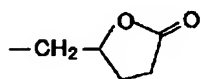
(5)-4



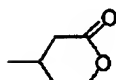
(5)-5



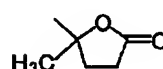
(5)-6



(5)-7



(5)-8



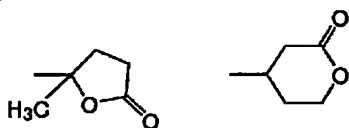
(5)-9

【0041】また、R'の酸不安定基として用いられる各アルキル基がそれぞれ炭素数1～6のトリアルキルシリル基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、tert-ブチルジメチルシリル基等が挙げられる。

【0042】炭素数4～20のオキソアルキル基としては、3-オキソシクロヘキシル基、下記式で示される基が挙げられる。

【0043】

【化11】



【0044】なお、上記一般式(2)、(3)、(4)に挙げられる酸不安定基は、フッ素化されたヒドロキシスチレン〔単位(a)〕の水酸基の水素原子を置換することもできる。

20 【0045】また、本発明の高分子化合物は、フッ素化スチレンと酸不安定基置換フルオロアリールアルコールとを共重合させる場合に、フルオロアルコールのアルカリ溶解性によって実用上十分な溶解コントラストを得ることができるが、更に溶解コントラストを向上させるために下記式(6)-1～(6)-5に示すフェノールあるいはカルボキシル基を酸不安定基で置換した繰り返し単位を有することもできる。

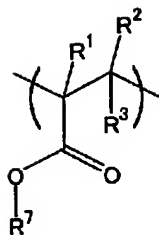
【0046】

【化12】

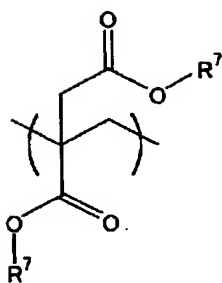
17

(10)

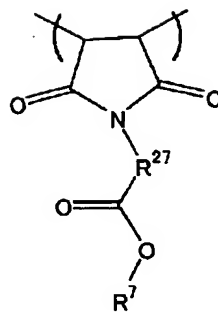
18



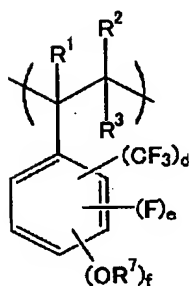
(6)-1



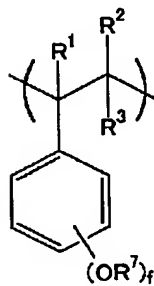
(6)-2



(6)-3



(6)-4



(6)-5

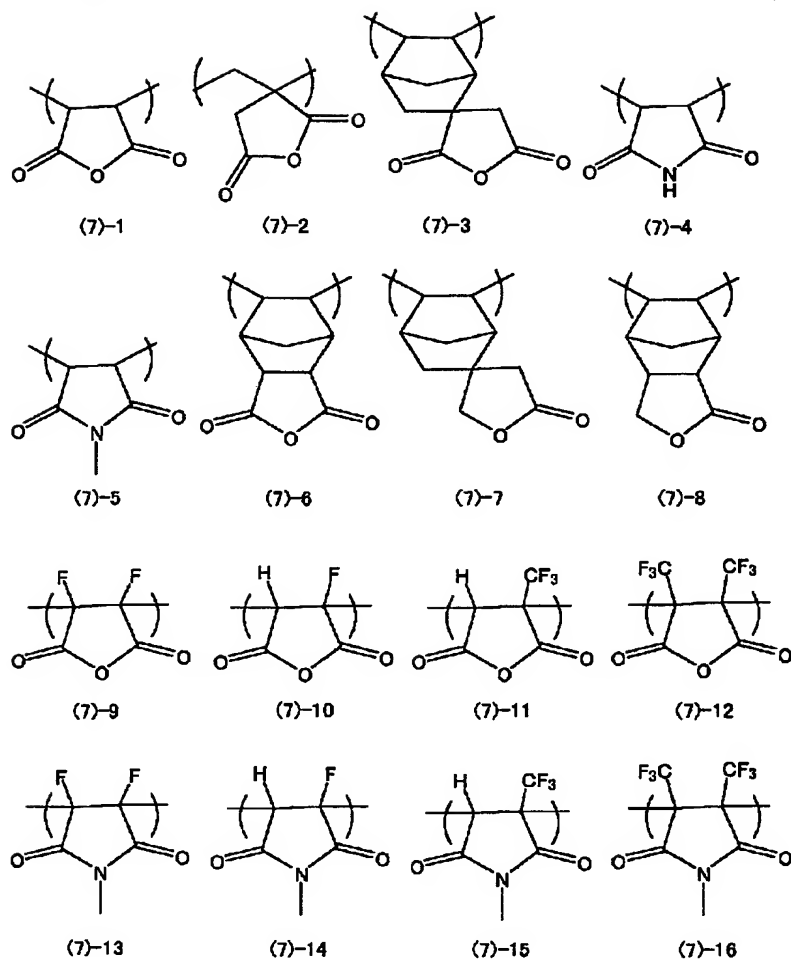
【0047】ここで、式(6)-1～(6)-5中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^7 は前述と同様であり、 R^{27} は単結合あるいは炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基である。また、 d 、 e 、 f は、 $0 \leq d < 5$ 、 $0 \leq e < 5$ 、 $1 \leq f < 5$ である。

【0048】また、本発明の高分子化合物は、上記単位に加え、更に密着性を向上させるための置換基を含むモノマー、ドライエッチング耐性を向上させるためのモノマー、ネガ化防止のための(メタ)アクリレートモノマ

ーに由来する単位を含むことができる。密着性向上のためのモノマーとは、フェノール、酸無水物、エステル(ラクトン)、カーボネート、アルコール、カルボン酸、カルボン酸アミド、スルホン酸アミド、ケトンなどの親水性置換基を含むものであり、例えば下記式(7)-1～(7)-60で示されるものが挙げられる。

【0049】

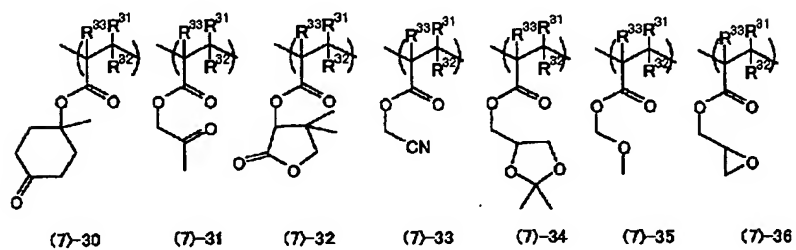
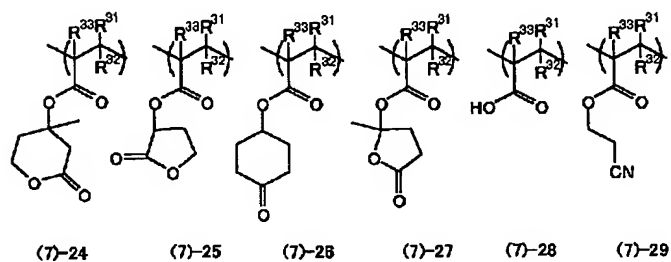
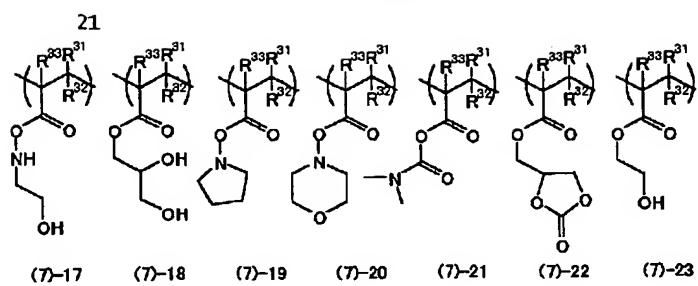
【化13】



(12)

特開2002-220419

22

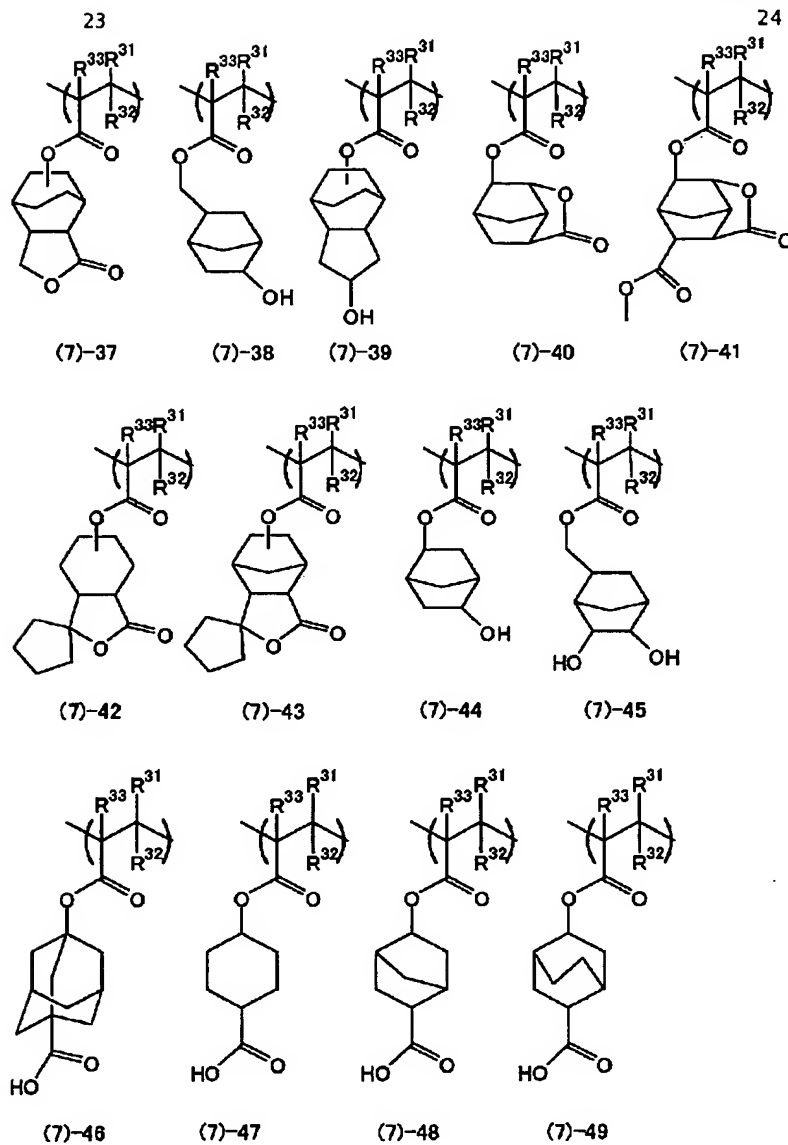


[0051]

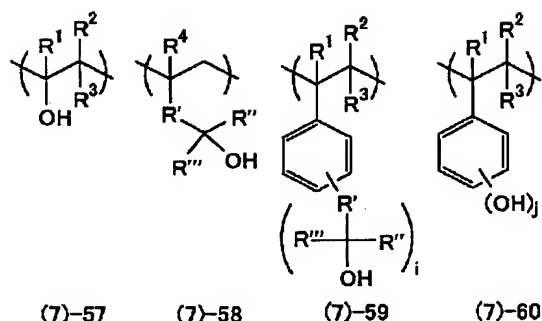
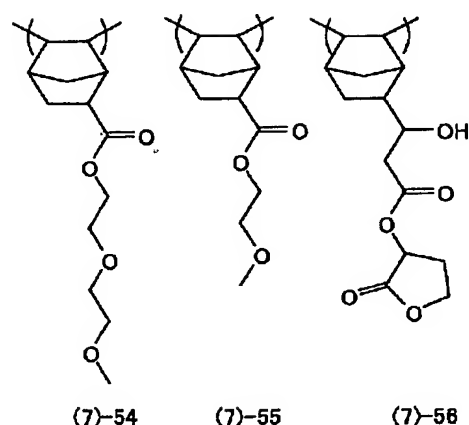
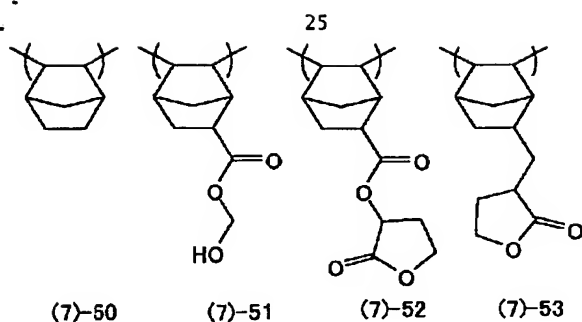
[化15]

(13)

特開2002-220419



[0052]
[化16]



【0053】 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は前述と同様であり、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} は水素原子、フッ素原子、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基である。 R' は単結合又は炭素数1～4のアルキレン基、 R'' 、 R''' は水素原子、フッ素原子、炭素数1～4のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基である。 i 、 j は1あるいは2である。

【0054】上記式(1)、(2)において、 a 、 b 、 c は、 $0 \leq a/(a+b+c) < 1$ 、好ましくは $0 \leq a/(a+b+c) \leq 0.9$ 、より好ましくは $0 \leq a/(a+b+c) \leq 0.8$ 、 $0 \leq b/(a+b+c) < 1$ 、 $0 \leq b/(a+b+c) \leq 0.7$ 、より好ましくは $0 \leq b/(a+b+c) \leq 0.5$ 、 $0 < (a+b)/(a+b+c) < 1$ 、好ましくは $0.05 \leq (a+b)/(a+b+c) \leq 0.9$ 、より好ましくは $0.1 \leq$

$(a+b)/(a+b+c) \leq 0.8$ 、 $0 < c/(a+b+c) < 0.8$ 、好ましくは $0.1 \leq c/(a+b+c) \leq 0.7$ 、より好ましくは $0.2 \leq c/(a+b+c) \leq 0.6$ である。

【0055】この場合、上記 a 、 b 、 c の単位以外の上に例示した他の単位を $(Q)_x$ と表す場合、 $x/(a+b+c+x)$ は $0 \sim 0.5$ 、特に $0 \sim 0.4$ であり、 $a+b+c+x=1$ である。

【0056】また、本発明の高分子化合物の重量平均分子量は、2,000～200,000、特に3,000～100,000である。

【0057】上記高分子化合物を製造する場合、一般的には上記単位を与えるモノマー類と溶媒を混合し、触媒を添加して、場合によっては加熱あるいは冷却しながら重合反応を行う。重合反応は開始剤(あるいは触媒)の種類、開始の方法(光、熱、放射線、プラズマなど)、重合条件(温度、圧力、濃度、溶媒、添加物)などによっても支配される。本発明の高分子化合物の重合においては、AIBNなどのラジカルによって重合が開始されるラジカル重合、アルキルリチウムなどの触媒を用いたイオン重合(アニオン重合)などが一般的である。これらの重合は、その常法に従って行うことができる。

【0058】本発明の高分子化合物は、レジスト材料のベース樹脂として好適に用いられる。従って、本発明のレジスト材料は、上記高分子化合物をベース樹脂として含むものである。この場合、本発明のレジスト材料は特に化学増幅型として有効に用いられ、とりわけ化学増幅ポジ型として用いることが好ましい。

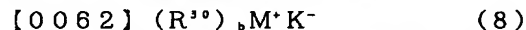
【0059】本発明に係る化学増幅ポジ型レジスト材料は、(A)上記高分子化合物、(B)有機溶剤、(C)酸発生剤を含有し、好ましくは(D)塩基性化合物、及び/又は(E)溶解阻止剤を含むものである。

【0060】ここで、本発明で使用される(B)成分の有機溶剤としては、酸発生剤、ベース樹脂、溶解阻止剤等が溶解可能な有機溶媒であればいずれでもよく、全ベース樹脂100部(重量部、以下同じ)に対し、100～5,000部、特に200～3,000部が用いられる。このような有機溶剤としては、例えばシクロヘキサノン、メチル-2-n-アミルケトン等のケトン類、3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール等のアルコール類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、ビルビン酸エチル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸

メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸tert-ブチル、プロピオン酸tert-ブチル、プロピレングリコールモノ-tert-ブチルエーテルアセテート等のエステル類が挙げられる。また、フッ素化された有機溶媒も用いることができる。具体的に例示すると、2-フルオロアニソール、3-フルオロアニソール、4-フルオロアニソール、2,3-ジフルオロアニソール、2,4-ジフルオロアニソール、2,5-ジフルオロアニソール、5,8-ジフルオロ-1,4-ベンゾジオキサン、2,3-ジフルオロベンジルアルコール、1,3-ジフルオロ-2-プロパノール、2',4'-ジフルオロプロピオフェノン、2,4-ジフルオロトルエン、トリフルオロアセトアルデヒドエチルヘミアセタール、トリフルオロアセトアミド、トリフルオロエタノール、2,2,2-トリフルオロエチルブチレート、エチルヘブタフルオロブチレート、エチルヘブタフルオロブチルアセテート、エチルヘキサフルオログルタリルメチル、エチル-3-ヒドロキシ-4,4,4-トリフルオロブチレート、エチル-2-メチル-4,4,4-トリフルオロアセトアセテート、エチルペンタフルオロベンゾエート、エチルペンタフルオロプロピオネート、エチルペンタフルオロプロピニルアセテート、エチルパーフルオロオクタノエート、エチル-4,4,4-トリフルオロアセトアセテート、エチル-4,4,4-トリフルオロブチレート、エチル-4,4,4-トリフルオロクロトネート、エチルトリフルオロスルホネート、エチル-3-(トリフルオロメチル)ブチレート、エチルトリフルオロビルベート、エチルトリフルオロアセテート、フルオロシクロヘキサン、2,2,3,3,4,4,4-ヘブタフルオロ-1-ブタノール、1,1,1,2,2,3,3-ヘブタフルオロ-7,7-ジメチル-4,6-オクタジオン、1,1,1,3,5,5,5-ヘブタフルオロペンタン-2,4-ジオン、3,3,4,4,5,5,5-ヘブタフルオロ-2-ペンタノール、3,3,4,4,5,5,5-ヘブタフルオロ-2-ペンタノン、イソプロビル-4,4,4-トリフルオロアセトアセテート、メチルパーフルオロデカノエート、メチルパーフルオロ(2-メチル-3-オキサヘキサノエート)、メチルパーフルオロノナノエート、メチルパーフルオロオクタノエート、メチル-2,3,3,3-テトラフルオロプロピオネート、メチルトリフルオロアセトアセテート、メチルトリフルオロアセトアセテート、1,1,1,2,2,6,6,6-オクタフルオロ-2,4-ヘキサジオン、2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロ-1-ペンタノール、1H,1H,2H,2H-パーフルオロ-1-デカノール、パーフルオロ(2,5-ジメチル-3,6-ジオキサニオニック)酸メチルエステル、2H-パーフルオロ-5-メチル-3,6-ジオキサノン、1H,1H,2H,3H,3H-パーフルオロノナン-

1,2-ジオール、1H,1H,9H-パーフルオロ-1-ノナノール、1H,1H-パーフルオロオクタノール、1H,1H,2H,2H-パーフルオロオクタノール、2H-パーフルオロ-5,8,11,14-テトラメチル-3,6,9,12,15-ペンタオキサオクタデカン、パーフルオロトリブチルアミン、パーフルオロトリヘキシルアミン、パーフルオロ-2,5,8-トリメチル-3,6,9-トリオキサドデカン酸メチルエステル、パーフルオロトリベンチルアミン、パーフルオロトリプロピルアミン、1H,1H,2H,3H,3H-パーフルオロウンデカン-1,2-ジオール、トルフルオロブタノール、1,1,1-トリフルオロ-5-メチル-2,4-ヘキサジオン、1,1,1-トリフルオロ-2-プロパノール、3,3,3-トリフルオロ-1-プロパノール、1,1,1-トリフルオロ-2-プロピルアセテート、パーフルオロブチルテトラヒドロフラン、パーフルオロ(ブチルテトラヒドロフラン)、パーフルオロデカリン、パーフルオロ(1,2-ジメチルシクロヘキサン)、パーフルオロ(1,3-ジメチルシクロヘキサン)、プロピレングリコールトリフルオロメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルトリフルオロメチルアセテート、トリフルオロメチル酢酸ブチル、3-トリフルオロメトキシプロピオン酸メチル、パーフルオロシクロヘキサノン、プロピレングリコールトリフルオロメチルエーテル、トリフルオロ酢酸ブチル、1,1,1-トリフルオロ-5,5-ジメチル-2,4-ヘキサジオンなどが挙げられる。これらの1種を単独で又は2種以上を混合して使用することができるが、これらに限定されるものではない。本発明では、これらの有機溶剤の中でもレジスト成分中の酸発生剤の溶解性が最も優れているジエチレングリコールジメチルエーテルや1-エトキシ-2-プロパノール、乳酸エチルの他、安全溶剤であるプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びその混合溶剤が好ましく使用される。

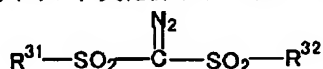
【0061】(C)成分の酸発生剤としては、下記一般式(8)のオニウム塩、式(9)のジアゾメタン誘導体、式(10)のグリオキシム誘導体、β-ケトスルホン誘導体、ジスルホン誘導体、ニトロベンジルスルホネート誘導体、スルホン酸エステル誘導体、イミド-イルスルホネート誘導体等が挙げられる。



(但し、R¹⁰は炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数6~12のアリール基又は炭素数7~12のアラルキル基を表し、M⁺はヨードニウム、スルホニウムを表し、K⁻は非求核性対向イオンを表し、bは2又は3である。)

【0063】R¹⁰のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基、2-オキソシクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチ

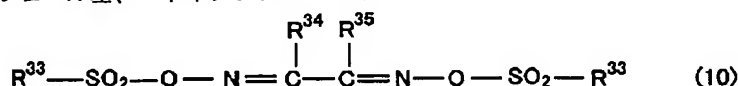
ル基等が挙げられる。アリール基としてはフェニル基、
p-メトキシフェニル基、m-メトキシフェニル基、o-
メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、p-tert-
ブトキシフェニル基、m-tert-ブトキシフェ
ニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェ
ニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、
エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、
4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキ
ルフェニル基が挙げられる。アラルキル基としてはベン
ジル基、フェネチル基等が挙げられる。K⁻の非求核性
対向イオンとしては塩化物イオン、臭化物イオン等のハ*



(9)

(但し、R³¹、R³²は炭素数1~12の直鎖状、分岐状
又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素
数6~12のアリール基又はハロゲン化アリール基又は
炭素数7~12のアラルキル基を表す。)

【0065】R³¹、R³²のアルキル基としてはメチル
基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アミル基、シク
ロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、ア
ダマンチル基等が挙げられる。ハロゲン化アルキル基と
してはトリフルオロメチル基、1,1,1-トリフルオ
ロエチル基、1,1,1-トリクロロエチル基、ノナフ
ルオロブチル基等が挙げられる。アリール基としてはフ
ェニル基、p-メトキシフェニル基、m-メトキシフェ
ニル基、o-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基 ※



(10)

(但し、R³³、R³⁴、R³⁵は炭素数1~12の直鎖状、
分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル
基、炭素数6~12のアリール基又はハロゲン化アリ
ール基又は炭素数7~12のアラルキル基を表す。また、
R³⁴、R³⁵は互いに結合して環状構造を形成してもよ
く、環状構造を形成する場合、R³⁴、R³⁵はそれぞれ炭
素数1~6の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を表
す。)

【0067】R³³、R³⁴、R³⁵のアルキル基、ハロゲン
化アルキル基、アリール基、ハロゲン化アリール基、ア
ラルキル基としては、R³³、R³²で説明したものと同様
の基が挙げられる。なお、R³⁴、R³⁵のアルキレン基と
してはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレ
ン基、ヘキシレン基等が挙げられる。

【0068】具体的には、例えばトリフルオロメタン
スルホン酸ジフェニルヨードニウム、トリフルオロメタ
ンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)フェ
ニルヨードニウム、p-トルエンスルホン酸ジフェニル
ヨードニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-
ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、トリフルオ

*ライドイオン、トリフレート、1,1,1-トリフルオ
ロエタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネ
ート等のフルオロアルキルスルホネート、トシレート、ベ
ンゼンスルホネート、4-フルオロベンゼンスルホネ
ート、1,2,3,4,5-ペンタフルオロベンゼンスル
ホネート等のアリールスルホネート、メシレート、ブタ
ンスルホネート等のアルキルスルホネートが挙げられ
る。

【0064】

【化17】

※基、p-tert-ブトキシフェニル基、m-tert-
ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-
メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチル
フェニル基、エチルフェニル基、4-tert-ブチル
フェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニ
ル基等のアルキルフェニル基が挙げられる。ハロゲン化ア
リール基としてはフルオロベンゼン基、クロロベンゼ
ン基、1,2,3,4,5-ペンタフルオロベンゼン基等
が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェ
ネチル基等が挙げられる。

【0066】

【化18】

ロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフ
ルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェ
ニル)ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンス
ルホン酸ビス(p-tert-ブトキシフェニル)フェ
ニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリ
ス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、
p-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、p-
トルエンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニ
ル)ジフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸
ビス(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルスル
ホニウム、p-トルエンスルホン酸トリス(p-ter
t-ブトキシフェニル)スルホニウム、ノナフルオロブ
タンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、ブタンスル
ホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタ
ンスルホン酸トリメチルスルホニウム、p-トルエンスル
ホン酸トリメチルスルホニウム、トリフルオロメタンス
ルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキ
シル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸シクロヘ
キシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウ
ム、トリフルオロメタンスルホン酸ジメチルフェニルス

ルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジメチルフェニル
スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジシクロ
ヘキシルフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン
酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム等のオニウム
塩、ビス(ベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、ビス
(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(キシ
レンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシル
スルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロペンチルスル
ホニル)ジアゾメタン、ビス(n-ブチルスルホニル)
ジアゾメタン、ビス(イソブチルスルホニル)ジアゾメ
タン、ビス(sec-ブチルスルホニル)ジアゾメタ
ン、ビス(n-プロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビ
ス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(t
ert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-
アミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソアミル
スルホニル)ジアゾメタン、ビス(sec-アミルスル
ホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-アミルスルホ
ニル)ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1
-(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、1-
シクロヘキシルスルホニル-1-(tert-アミル
スルホニル)ジアゾメタン、1-tert-アミルスル
ホニル-1-(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメ
タン等のジアゾメタン誘導体、ビス-o-(p-トル
エンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-o-
(p-トルエンスルホニル)- α -ジフェニルグリ
オキシム、ビス-o-(p-トルエンスルホニル)- α -
ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-o-(p-トル
エンスルホニル)-2,3-ペンタンジオングリ
オキシム、ビス-o-(p-トルエンスルホニル)-2-
メチル-3,4-ペンタンジオングリオキシム、ビス-o-
(n-ブタンスルホニル)- α -ジメチルグリ
オキシム、ビス-o-(n-ブタンスルホニル)- α -
ジフェニルグリオキシム、ビス-o-(n-ブタ
ンスルホニル)- α -ジシクロヘキシルグリ
オキシム、ビス-o-(n-ブタンスルホニル)-
2,3-ペンタンジオングリオキシム、ビス-o-
(n-ブタンスルホニル)-2-メチル-3,4-
ペンタンジオングリオキシム、ビス-o-
(メタンスルホニル)- α -ジメチルグリ
オキシム、ビス-o-(トリフルオロメ
タンスルホニル)- α -ジメチルグリ
オキシム、ビス-o-(1,1,1-トリ
フルオロエタンスルホニル)- α -
ジメチルグリオキシム、ビス-o-(tert-
ブタンスルホニル)- α -ジメチル
グリオキシム、ビス-o-(パーフル
オロオクタンスルホニル)- α -
ジメチルグリオキシム、ビス-o-
(シクロヘキサンスルホニル)- α -
ジメチルグリオキシム、ビス-o-
(ベンゼンスルホニル)- α -
ジメチルグリオキシム、ビス-o-
(p-フルオロベン
ゼンスルホニル)- α -ジメチル
グリオキシム、ビス-o-(p-tert-
ブチルベンゼンスルホニル)- α -
ジメチルグリオキシム、ビス-o-(キシ
レンスルホ

ニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-o-(カン
ファースルホニル)- α -ジメチルグリ
オキシム等のグリオキシム誘導体、2-(シ
クロヘキシルカルボニル)-2-(p-トル
エンスルホニル)プロパン、2-イソ
プロピルカルボニル-2-(p-トル
エンスルホニル)プロパン等の β -
ケトスルホン誘導体、ジフェニル
ジスルホン、ジシクロヘキシル
ジスルホン等のジスルホン誘
導体、p-トルエンスルホン酸2,
6-ジニトロベンジル、p-トル
エンスルホン酸2,4-ジニトロ
ベンジル等のニトロベンジル
スルホネート誘導体、1,2,3-
トリス(メタンスルホニル
オキシ)ベンゼン、1,2,3-
トリス(トリフルオロメ
タンスルホニルオキシ)ベ
ンゼン、1,2,3-トリス(p-
トルエンスルホニル
オキシ)ベンゼン等のスル
ホン酸エステル誘導体、フ
タルイミド-イル-トリフ
レート、フタルイミド-
イル-5-ノルボルネン-2,
3-ジカルボキシイミド-
イル-トリフレート、5-
ノルボルネン-2,3-
ジカルボキシイミド-
イル-n-ブチルスル
ホネート等のイミド-
イル-スルホネート誘
導体等が挙げられるが、
トリフルオロメタンスル
ホン酸トリフェニルスル
ホニウム、トリフル
オロメタンスルホン酸
トリス(p-tert-ブ
トキシフェニル)スル
ホニウム、p-トル
エンスルホン酸トリ
フェニルスルホニ
ウム、p-トル
エンスルホン酸(p-
tert-ブトキシ
フェニル)ジ
フェニルスル
ホニウム、p-
トルエン
スルホン酸
トリス(p-
tert-ブ
トキシ
フェニル)ス
ルホニ
ウム等の
オニ
ウム
塩、
ビス
(ベン
ゼン
スル
ホニ
ル)ジ
アゾ
メタ
ン、
ビス
(p-
トル
エン
スル
ホニ
ル)ジ
アゾ
メタ
ン、
ビス
(シ
クロ
ヘ
キ
シル
スル
ホニ
ル)ジ
アゾ
メタ
ン、
ビス
(n-
ブ
チ
ル
スル
ホニ
ル)ジ
アゾ
メタ
ン、
ビス
(イ
ソ
ブ
チ
ル
スル
ホニ
ル)ジ
アゾ
メタ
ン、
ビス
(sec-
ブ
チ
ル
スル
ホニ
ル)ジ
アゾ
メタ
ン、
ビス
(n-
プロ
ピ
ル
スル
ホニ
ル)ジ
アゾ
メタ
ン、
ビス
(イ
ソ
プロ
ピ
ル
スル
ホニ
ル)ジ
アゾ
メタ
ン、
ビス
(tert-
ブ
チ
ル
スル
ホニ
ル)ジ
アゾ
メタ
ン等の
ジア
ゾ
メ
タ
ン
誘
導
体、
ビス
-o-(p-
トル
エン
スル
ホニ
ル)- α -
ジ
メ
チ
ル
グ
リ
オ
キ
シ
ム、
ビス
-o-(n-
ブ
タ
ン
スル
ホニ
ル)- α -
ジ
メ
チ
ル
グ
リ
オ
キ
シ
ム
等の
グ
リ
オ
キ
シ
ム
誘
導
体
が
好
ま
し
く
用
い
ら
れ
る。
な
お、
上
記
酸
発
生
剤
は
1
種
を
単
独
で
又
は
2
種
以
上
を
組
み
合
わ
せ
て
用
い
る
こ
と
が
で
き
る。
オ
ニ
ウ
ム
塩
は
矩
形
性
向
上
効
果
に
優
れ、
ジ
ア
ゾ
メ
タ
ン
誘
導
体
及
び
グ
リ
オ
キ
シ
ム
誘
導
体
は
定
在
波
低
減
効
果
に
優
れる
が、
両
者
を
組
み
合
わ
せ
る
こ
と
に
よ
り、
プロ
フ
ァ
イル
の
微
調
整
を
行
う
こ
と
が
可
能
で
あ
る。

【0069】酸発生剤の配合量は、全ベース樹脂100部に対して0.2~15部、特に0.5~8部とすることが好ましく、0.2部に満たないと露光時の酸発生量

が少なく、感度及び解像力が劣る場合があり、15部を超えるレジストの透過率が低下し、解像力が劣る場合がある。

【0070】(D)成分の塩基性化合物は、酸発生剤より発生する酸がレジスト膜中に拡散する際の拡散速度を抑制することができる化合物が適しており、このような塩基性化合物の配合により、レジスト膜中での酸の拡散速度が抑制されて解像度が向上し、露光後の感度変化を抑制したり、基板や環境依存性を少なくし、露光余裕度やパターンプロファイル等を向上することができる(特開平5-232706号、同5-249683号、同5-158239号、同5-249662号、同5-257282号、同5-289322号、同5-289340号公報等記載)。

【0071】このような塩基性化合物としては、第一級、第二級、第三級の脂肪族アミン類、混成アミン類、芳香族アミン類、複素環アミン類、カルボキシ基を有する含窒素化合物、スルホニル基を有する含窒素化合物、ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体等が挙げられるが、特に脂肪族アミンが好適に用いられる。

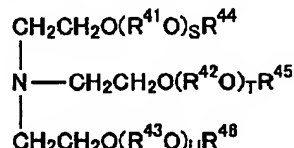
【0072】具体的には、第一級の脂肪族アミン類として、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、n-プロピルアミン、イソプロピルアミン、n-ブチルアミン、イソブチルアミン、sec-ブチルアミン、tert-ブチルアミン、ペンチルアミン、tert-アミルアミン、シクロペンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、セチルアミン、メチレンジアミン、エチレンジアミン、テトラエチレンペンタミン等が例示され、第二級の脂肪族アミン類として、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ-n-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ-sec-ブチルアミン、ジペンチルアミン、ジシクロペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、ジドデシルアミン、ジセチルアミン、N,N-ジメチルメチレンジアミン、N,N-ジメチルエチレンジアミン、N,N-ジメチルテトラエチレンペンタミン等が例示され、第三級の脂肪族アミン類として、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリイソブチルアミン、トリ-sec-ブチルアミン、トリペンチルアミン、トリシクロペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、トリドデシルアミン、トリセチルアミン、N,N,N',N'-テトラメチルメチ

レンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルテトラエチレンペンタミン等が例示される。

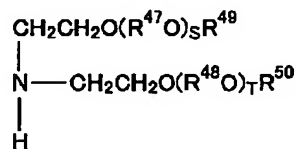
【0073】また、混成アミン類としては、例えばジメチルエチルアミン、メチルエチルプロピルアミン、ベンジルアミン、フェネチルアミン、ベンジルジメチルアミン等が例示される。芳香族アミン類及び複素環アミン類の具体例としては、アニリン誘導体(例えばアニリン、N-メチルアニリン、N-エチルアニリン、N-プロピルアニリン、N,N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、エチルアニリン、プロピルアニリン、トリメチルアニリン、2-ニトロアニリン、3-ニトロアニリン、4-ニトロアニリン、2,4-ジニトロアニリン、2,6-ジニトロアニリン、3,5-ジニトロアニリン、N,N-ジメチルトルイジン等)、ジフェニル(p-トリル)アミン、メチルジフェニルアミン、トリフェニルアミン、フェニレンジアミン、ナフチルアミン、ジアミノナフタレン、ピロール誘導体(例えばピロール、2H-ピロール、1-メチルピロール、2,4-ジメチルピロール、2,5-ジメチルピロール、N-メチルピロール等)、オキサゾール誘導体(例えばオキサゾール、イソオキサゾール等)、チアゾール誘導体(例えばチアゾール、イソチアゾール等)、イミダゾール誘導体(例えばイミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール等)、ピラゾール誘導体、フラザン誘導体、ピロリン誘導体(例えばピロリン、2-メチル-1-ピロリン等)、ピロリジン誘導体(例えばピロリジン、N-メチルピロリジン、ピロリジノン、N-メチルピロリドン等)、イミダゾリン誘導体、イミダゾリジン誘導体、ピリジン誘導体(例えばピリジン、メチルピリジン、エチルピリジン、プロピルピリジン、ブチルピリジン、4-(1-ブチルベンチル)ピリジン、ジメチルピリジン、トリメチルピリジン、トリエチルピリジン、フェニルピリジン、3-メチル-2-フェニルピリジン、4-tert-ブチルピリジン、ジフェニルピリジン、ベンジルピリジン、メトキシピリジン、ブトキシピリジン、ジメトキシピリジン、1-メチル-2-ピリジン、4-ピロリジノピリジン、1-メチル-4-フェニルピリジン、2-(1-エチルプロピル)ピリジン、アミノピリジン、ジメチルアミノピリジン等)、ピリダジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾリジン誘導体、ヒペリジン誘導体、ビペラジン誘導体、モルホリン誘導体、インドール誘導体、イソインドール誘導体、1H-インダゾール誘導体、インドリン誘導体、キノリン誘導体(例えばキノリン、3-キノリンカルボニトリル等)、イソキノリン誘導体、シンノリン誘導体、キナゾリン誘導体、キノキサリン誘導体、フタラジン誘導体、プリン誘導体、プテリジン誘導体、カルバゾール誘導体、フェナントリジン

誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、1, 10-フェナントロリン誘導体、アデニン誘導体、アデノシン誘導体、グアニン誘導体、グアノシン誘導体、ウラシル誘導体、ウリジン誘導体等が例示される。

【0074】更に、カルボキシ基を有する含窒素化合物としては、例えばアミノ安息香酸、インドールカルボン酸、アミノ酸誘導体（例えばニコチン酸、アラニン、アルギニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、グリシン、ヒスチジン、イソロイシン、グリシルロイシン、ロイシン、メチオニン、フェニルアラニン、スレオニン、リジン、3-アミノピラジン-2-カルボン酸、メトキシアラニン等）等が例示され、スルホン基を有する含窒素化合物として3-ピリジンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸ピリジニウム等が例示され、ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物としては、2-ヒドロキシピリジン、アミノクレゾール、2, 4-キノリンジオール、3-インドールメタノールヒドレート、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N, N-ジエチルエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、2, 2'-イミノジエタノール、2-アミノエタノール、3-アミノ-1-プロパノール、4-アミノ-1 *



(11)



(12)

(式中、 R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} 、 R^{47} 、 R^{48} はそれぞれ独立して直鎖状、分岐状又は環状の炭素数1~20のアルキレン基、 R^{44} 、 R^{45} 、 R^{46} 、 R^{49} 、 R^{50} は水素原子、炭素数1~20のアルキル基又はアミノ基を示し、 R^{44} と R^{45} 、 R^{45} と R^{46} 、 R^{44} と R^{46} 、 R^{44} と R^{49} と R^{50} はそれぞれ結合して環を形成してもよい。S、T、Uはそれぞれ0~20の整数を示す。但し、S、T、U=0のとき、 R^{44} 、 R^{45} 、 R^{46} 、 R^{49} 、 R^{50} は水素原子を含まない。)

【0077】ここで、 R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} 、 R^{47} 、 R^{48} のアルキレン基としては、炭素数1~20、好ましくは1~10、更に好ましくは1~8のものであり、具体的には、メチレン基、エチレン基、n-プロピレン基、イソプロピレン基、n-ブチレン基、イソブチレン基、n-ペンチレン基、イソペンチレン基、ヘキシレン基、ノニレン基、デシレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキ

*-ブタノール、4-(2-ヒドロキシエチル)モルホリン、2-(2-ヒドロキシエチル)ピリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン、1-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル]ピペラジン、ピペリジンエタノール、1-(2-ヒドロキシエチル)ピロリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリジノン、3-ピペリジノ-1, 2-プロパンジオール、3-ピロリジノ-1, 2-プロパンジオール、8-ヒドロキシユロリジン、3-クイヌクリジノール、3-トロパノール、1-メチル-2-ピロリジンエタノール、1-アジリジンエタノール、N-(2-ヒドロキシエチル)フタルイミド、N-(2-ヒドロキシエチル)イソニコチンアミド等が例示される。アミド誘導体としては、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド等が例示される。イミド誘導体としては、フタルイミド、サクシンイミド、マレイミド等が例示される。

【0075】更に、下記一般式(11)及び(12)で示される塩基性化合物を配合することもできる。

【0076】

【化19】

シレン基等が挙げられる。

【0078】また、 R^{44} 、 R^{45} 、 R^{46} 、 R^{49} 、 R^{50} のアルキル基としては、炭素数1~20、好ましくは1~8、更に好ましくは1~6のものであり、これらは直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよい。具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、ヘキシル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

【0079】更に、 R^{44} と R^{45} 、 R^{45} と R^{46} 、 R^{44} と R^{49} 、 R^{45} と R^{50} が環を形成する場合、その環の炭素数は1~20、より好ましくは1~8、更に好ましくは1~6であり、またこれらの環は炭素数1~6、特に1~4のアルキル基が分岐していてもよい。

【0080】S、T、Uはそれぞれ0～20の整数であり、より好ましくは1～10、更に好ましくは1～8の整数である。

【0081】上記式(11)、(12)の化合物として具体的には、トリス{2-(メトキシメトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス[2-{(2-メトキシエトキシ)メトキシ}エチル]アミン、トリス{2-(2-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-エトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-エトキシプロポキシ)エチル}アミン、トリス[2-{(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ}エチル]アミン、4, 7, 13, 16, 21, 24-ヘキサオキサ-1, 10-ジアザピシクロ[8. 8. 8]ヘキサコサン、4, 7, 13, 18-テトラオキサ-1, 10-ジアザピシクロ[8. 5. 5]エイコサン、1, 4, 10, 13-テトラオキサ-7, 16-ジアザピシクロオクタデカン、1-アザ-12-クラウン-4、1-アザ-15-クラウン-5、1-アザ-18-クラウン-6 20等が挙げられる。

【0082】特に第三級アミン、アニリン誘導体、ピロリジン誘導体、ピリジン誘導体、キノリン誘導体、アミノ酸誘導体、ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体、トリス{2-(メトキシメトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(2-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス[2-{(2-メトキシエトキシ)メチル}エチル]アミン、1-アザ-15-クラウン-5等が好ましい。 30

【0083】なお、上記塩基性化合物は1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができ、その配合量は全ベース樹脂100部に対して0.01～2部、特に0.01～1部が好適である。配合量が0.01部より少ないと配合効果がなく、2部を超えると感度が低下しすぎる場合がある。

【0084】本発明においては、必要により(E)成分として溶解阻止剤を配合することができる。(E)成分の溶解阻止剤としては、酸の作用によりアルカリ現象液への溶解性が変化する分子量3,000以下の化合物、特に2,500以下の低分子量のフェノールあるいはカルボン酸誘導体の一部あるいは全部を酸に不安定な置換基で置換した化合物を挙げることができる。

【0085】分子量2,500以下のフェノールあるいはカルボン酸誘導体としては、ビスフェノールA、ビスフェノールH、ビスフェノールS、4, 4-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)吉草酸、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1, 1-トリス(4'-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 2-トリス(4'-ヒドロキシフェニル)エタン、フェノールフタレイン、 50

チモールフタレイン等が挙げられ、酸に不安定な置換基としては、上記酸不安定基と同様のものが挙げられる。

【0086】好適に用いられる溶解阻止剤の例としては、ビス(4-(2'-テトラヒドロピラニルオキシ)フェニル)メタン、ビス(4-(2'-テトラヒドロフラニルオキシ)フェニル)メタン、ビス(4-tert-ブトキシフェニル)メタン、ビス(4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)メタン、ビス(4-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)メタン、ビス(4-(1'-エトキシエトキシ)フェニル)メタン、ビス(4-(1'-エトキシプロピルオキシ)フェニル)メタン、2, 2-ビス(4'-(2'-テトラヒドロピラニルオキシ))プロパン、2, 2-ビス(4'-(2'-テトラヒドロフラニルオキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4'-tert-ブトキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4'-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4'-(1'-エトキシエトキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4'-(1'-エトキシプロピルオキシ)フェニル)プロパン、4, 4-ビス(4'-(2'-テトラヒドロピラニルオキシ)フェニル)吉草酸tert-ブチル、4, 4-ビス(4'-(2'-テトラヒドロフラニルオキシ)フェニル)吉草酸tert-ブチル、4, 4-ビス(4'-tert-ブトキシフェニル)吉草酸tert-ブチル、4, 4-ビス(4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)吉草酸tert-ブチル、4, 4-ビス(4'-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)吉草酸tert-ブチル、4, 4-ビス(4'-(1'-エトキシエトキシ)フェニル)吉草酸tert-ブチル、4, 4-ビス(4'-(1'-エトキシプロピルオキシ)フェニル)吉草酸tert-ブチル、トリス(4-(2'-テトラヒドロピラニルオキシ)フェニル)メタン、トリス(4-(2'-テトラヒドロフラニルオキシ)フェニル)メタン、トリス(4-tert-ブトキシフェニル)メタン、トリス(4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)メタン、トリス(4-tert-ブトキシカルボニルオキシメチルフェニル)メタン、トリス(4-(1'-エトキシエトキシ)フェニル)メタン、トリス(4-(1'-エトキシプロピルオキシ)フェニル)メタン、1, 1, 2-トリス(4'-(2'-テトラヒドロピラニルオキシ)フェニル)エタン、1, 1, 2-トリス(4'-(2'-テトラヒドロフラニルオキシ)フェニル)エタン、1, 1, 2-トリス(4'-tert-ブトキシフェニル)エタン、1, 1, 2-トリス(4'-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)エタン、1, 1, 2-トリス(4'-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフ 50

エニル)エタン、1, 1, 2-トリス(4'-(1'-エトキシエトキシ)フェニル)エタン、1, 1, 2-トリス(4'-(1'-エトキシプロピルオキシ)フェニル)エタン等が挙げられる。

【0087】本発明のレジスト材料中の溶解阻止剤の添加量としては、レジスト材料中の固形分100部に対して20部以下、好ましくは15部以下である。20部より多いとモノマー成分が増えるためレジスト材料の耐熱性が低下する。

【0088】本発明のレジスト材料には、更に溶解向上剤を配合し得る。本発明で利用できる溶解向上剤はフッ素を含むベースポリマーの有する疎水性を改善する目的で使用される。即ち、VUVエキシマレーザの照射によってベースポリマーが水溶化又はアルカリ可溶化したとしても光照射されない部分の疎水性が高すぎる場合は現像液の濡れ性が低く、効率のよい現像工程が取り得ないことがある。そこで、予め水溶性化合物を添加することが高解像度を確保するために有効な手段となる。本発明に使用できる溶解向上剤としては公知の水溶性化合物、水溶性樹脂、アルカリ可溶性化合物、アルカリ可溶性樹脂などであれば特に制限なく使用できる。この際、VUV波長における透明性を高めるため、フッ素化された化合物であってもよい。即ち、アルキレングリコール又はそのオリゴマーや重合体、カルボン酸含有化合物や高酸価の樹脂、ヒドロキシ基含有化合物や高ヒドロキシ価の樹脂などが好適であるが、その他としてアミン、アミド、シラノール、イミド、スルホン酸など水溶性置換基を含有した化合物又は樹脂も使用できる。

【0089】本発明のレジスト材料には、ベース樹脂として本発明の組成物以外にポリアクリル酸及びその誘導体、ノルボルネン誘導体-無水マレイン酸交互重合体及

びポリアクリル酸又はその誘導体との3あるいは4元共重合体、テトラシクロドデセン誘導体-無水マレイン酸交互重合体及びポリアクリル酸又はその誘導体との3あるいは4元共重合体、ノルボルネン誘導体-マレイミド交互重合体及びポリアクリル酸又はその誘導体との3あるいは4元共重合体、テトラシクロドデセン誘導体-マレイミド交互重合体及びポリアクリル酸又はその誘導体との3あるいは4元共重合体、あるいはポリノルボルネン及びメタセシス開環重合体から選択される1種あるいは2種以上の高分子重合体をブレンドすることが可能である。

【0090】更に、本発明のレジスト材料には、分子内に $\equiv C-COOH$ で示される基を有する化合物を配合することができる。

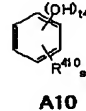
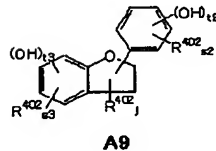
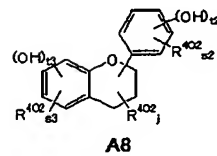
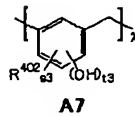
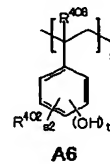
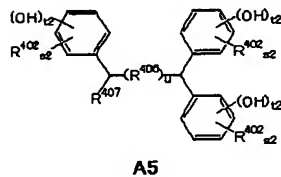
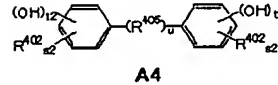
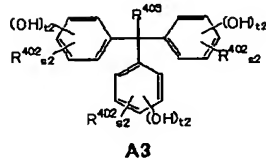
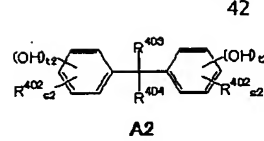
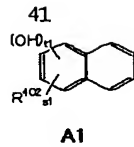
【0091】分子内に $\equiv C-COOH$ で示される基を有する化合物としては、例えば下記I群及びII群から選ばれる1種又は2種以上の化合物を使用することができるが、これらに限定されるものではない。本成分の配合により、レジストのPED安定性が向上し、窒化膜基板上でのエッジラフネスが改善されるのである。

【I群】下記一般式(A1)~(A10)で示される化合物のフェノール性水酸基の水素原子の一部又は全部を $-R'^{101}-COOH$ (R'^{101} は炭素数1~10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基)により置換してなり、かつ分子中のフェノール性水酸基(C)と $\equiv C-COOH$ で示される基(D)とのモル比率が $C/(C+D)=0.1\sim 1.0$ である化合物。

【II群】下記一般式(A11)~(A15)で示される化合物。

【0092】

【化20】

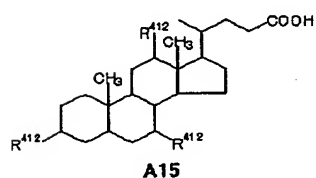
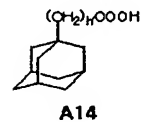
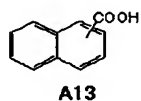
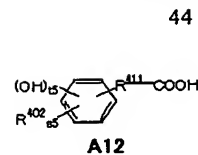
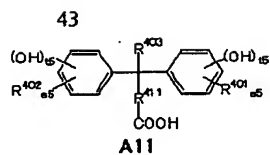


(但し、式中 R^{400} は水素原子又はメチル基を示す。 R^{402} 、 R^{403} はそれぞれ水素原子又は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基を示す。 R^{404} は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基、あるいは $-(R^{405})_u-COOR'$ 基(R' は水素原子又は $-R^{406}-COOH$)を示す。 R^{406} は $-(CH_2)_i-$ ($i=2\sim10$)、炭素数6～10のアリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子又は硫黄原子を示す。 R^{407} は炭素数1～10のアルキレン基、炭素数6～10のアリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子又は硫黄原子を示す。 R^{408} は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基、アルケニル基、それぞれ水酸基で置換されたフェニル基又はナフチル基を示す。 R^{409} は炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のアル

キレン基を示す。 R^{410} は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基又は $-R^{411}-COOH$ 基を示す。 R^{411} は炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。 j は0～5の整数である。 u 、 h は0又は1である。 $s1$ 、 $t1$ 、 $s2$ 、 $t2$ 、 $s3$ 、 $t3$ 、 $s4$ 、 $t4$ はそれぞれ $s1+t1=8$ 、 $s2+t2=5$ 、 $s3+t3=4$ 、 $s4+t4=6$ を満足し、かつ各フェニル骨格中に少なくとも1つの水酸基を有するような数である。 κ は式(A8)の化合物を重量平均分子量1,000～5,000とする数である。 λ は式(A7)の化合物を重量平均分子量1,000～10,000とする数である。)

[0093]

[化21]



(R^{402} 、 R^{403} 、 R^{411} は上記と同様の意味を示す。 R^{412} は水素原子又は水酸基を示す。 s_5 、 t_5 は、 $s_5 \geq 0$ 、 $t_5 \geq 0$ で、 $s_5 + t_5 = 5$ を満足する数である。 h' は0又は1である。)

【0094】本成分として、具体的には下記一般式A I

ー1～14及びA I I-1～10で示される化合物を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

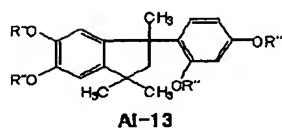
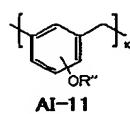
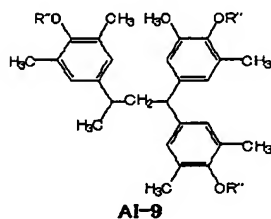
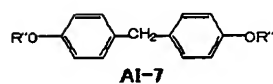
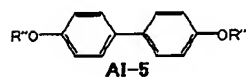
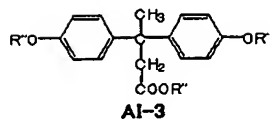
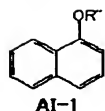
【0095】

【化22】

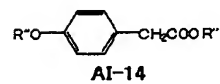
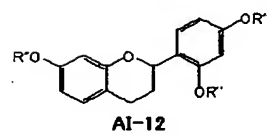
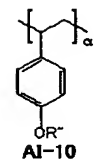
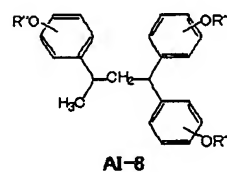
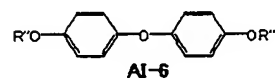
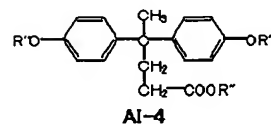
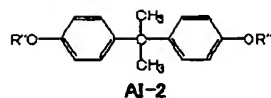
(24)

特開2002-220419

45



46

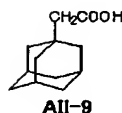
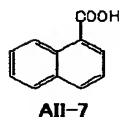
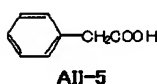
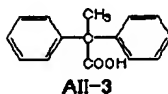
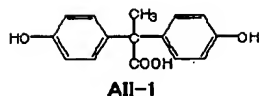


(R' ' は水素原子又はCH₂COOH基を示し、各化合物においてR' ' の10~100モル%はCH₂COOH基である。α、κは上記と同様の意味を示す。)

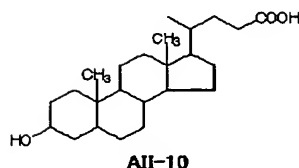
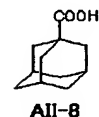
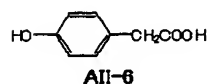
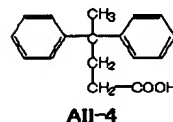
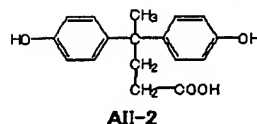
[0096]

[化23]

47

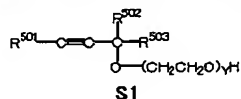


48



【0097】なお、上記分子内に $\equiv\text{C}-\text{COOH}$ で示される基を有する化合物は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。上記分子内に $\equiv\text{C}-\text{COOH}$ で示される基を有する化合物の添加量は、ベース樹脂100部に対して0~5部、好ましくは0.1~5部、より好ましくは0.1~3部、更に好ましくは0.1~2部である。5部より多いとレジスト材料の解像性が低下する場合がある。

【0098】また、現像液の濡れ性や、現像後のパターン欠陥を防止するために、スルホン酸アミド化合物、カルボン酸アミド化合物、ポリエーテル化合物など水和性*



(式中、 R^{501} 、 R^{502} 、 R^{503} 、 R^{504} 、 R^{505} はそれぞれ水素原子、又は炭素数1~8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、X、Yは0又は正数を示し、下記値を満足する。 $0 \leq X \leq 30$ 、 $0 \leq Y \leq 30$ 、 $0 \leq X + Y \leq 40$ である。)

【0102】アセチレンアルコール誘導体として好ましくは、サーフィノール61、サーフィノール82、サーフィノール104、サーフィノール104E、サーフィ

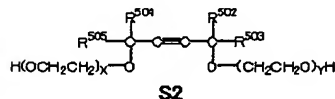
*化合物を添加することもある。

【0099】更に、本発明のレジスト材料には、添加剤としてアセチレンアルコール誘導体を配合することができ、これによりレジスト溶液中におけるマイクロバブルの発生を抑制させることができる。

【0100】アセチレンアルコール誘導体としては、下記一般式(S1)、(S2)で示されるものを好適に使用することができる。

【0101】

【化24】



ノール104H、サーフィノール104A、サーフィノールTG、サーフィノールPC、サーフィノール440、サーフィノール465、サーフィノール485 (Air Products and Chemicals Inc. 製)、サーフィノールE1004 (日信化学工業(株) 製) 等が挙げられる。

【0103】上記アセチレンアルコール誘導体の添加量は、レジスト材料100重量%中0.01~2重量%、

より好ましくは0.02~1重量%である。0.01重量%より少ないと塗布性及びマイクロバブル抑制効果が十分に得られない場合があり、2重量%より多いとレジスト材料の解像性が低下する場合がある。

【0104】本発明のレジスト材料には、上記成分以外に任意成分として塗布性を向上させるために慣用されている界面活性剤を添加することができる。なお、任意成分の添加量は、本発明の効果を妨げない範囲で通常量とすることができる。

【0105】ここで、界面活性剤としては非イオン性のものが好ましく、パーフルオロアルキルポリオキシエチレンエタノール、フッ素化アルキルエステル、パーフルオロアルキルアミノオキサイド、含フッ素オルガノシロキサン系化合物等が挙げられる。例えばフロラード「FC-430」、「FC-431」（いずれも住友スリーエム（株）製）、サーフロン「S-141」、「S-145」、「S-381」、「S-383」（いずれも旭硝子（株）製）、ユニダイン「DS-401」、「DS-403」、「DS-451」（いずれもダイキン工業（株）製）、メガファック「F-8151」、「F-171」、「F-172」、「F-173」、「F-177」（いずれも大日本インキ工業（株）製）、「X-70-092」、「X-70-093」（いずれも信越化学工業（株）製）等を挙げることができる。好ましくは、フロラード「FC-430」（住友スリーエム（株）製）、「X-70-093」（信越化学工業（株）製）が挙げられる。また、現像液の濡れ性を向上するために、種々炭化水素鎖のノニオン系界面活性剤を添加することもできる。

【0106】本発明のレジスト材料を使用してパターンを形成するには、公知のリソグラフィ技術を採用して行うことができ、例えばシリコンウエハー等の基板上にスピンコーティング等の手法で膜厚が0.1~1.0 μ mとなるように塗布し、これをホットプレート上で60~200℃、10秒~10分間、好ましくは80~150℃、30秒~5分間ブリベークする。次いで目的のパターンを形成するためのマスクを上記のレジスト膜にかざし、波長300nm以下の遠紫外線、エキシマレーザー、X線等の高エネルギー線もしくは電子線を露光量1~200mJ/cm²程度、好ましくは10~100mJ/cm²程度となるように照射した後、ホットプレート上で60~150℃、10秒~5分間、好ましくは80~130℃、30秒~3分間ポストエクスポージャー（PEB）する。更に、0.1~5%、好ましくは2~3%のテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド（TMAH）等のアルカリ水溶液の現像液を用い、10秒~3分間、好ましくは30秒~2分間、浸漬（dip）法、バドル（puddle）法、スプレー（spray）法等の常法により現像することにより基板上に目的のパターンが形成される。なお、本発明材料は、特

に高エネルギー線の中でも254~120nmの遠紫外線又はエキシマレーザー、特に193nmのArF、157nmのF₂、146nmのKr₂、134nmのKrAr、126nmのAr₂などのエキシマレーザー、13nm、11nm、8nmの軟X線による微細パターンニングに最適である。また、上記範囲を上限及び下限から外れる場合は、目的のパターンを得ることができない場合がある。

【0107】

【発明の効果】本発明のレジスト材料は、高エネルギー線に感応し、200nm以下、特に190nm以下の波長における感度、解像性、プラズマエッチング耐性に優れている。従って、本発明のレジスト材料は、これらの特性より、特にF₂エキシマレーザーの露光波長での吸収が小さいレジスト材料となり得るもので、微細でしかも基板に対して垂直なパターンを容易に形成でき、このため超LSI製造用の微細パターン形成材料として好適である。

【0108】

【実施例】以下、合成例及び実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記例に制限されるものではない。

【0109】【合成例1】Polymer1：ポリ（4-ヒドロキシスチレン）-ポリ（2,6-ジフルオロ-4-ヒドロキシスチレン）-ポリ（1-tert-ブトキシ-1-トリフルオロメチルエチレン）共重合体（0.5：0.2：0.3）の合成

500mLのフラスコ中に4-アセトキシスチレン9.48g、2,6-ジフルオロ-4-アセトキシスチレン4.64g、1-tert-ブトキシ-1-トリフルオロメチルエチレン5.8gを投入し、トルエン80gに溶解させた。次に系中の酸素を十分に除去した後、開始剤AIBN（アゾビスイソブチロニトリル）0.76gを仕込み、60℃まで昇温して24時間重合反応を行った。

【0110】反応混合物をヘキサン/エーテル（3：2）混合溶媒中に注ぎ、得られた重合体を沈澱させた。後、重合体を1Lのフラスコに移し、メタノール/THF（4：1）混合溶媒135gに溶解させた。系中にトリエチルアミン15g及び蒸留水5gを添加し、60℃まで昇温して24時間加水分解反応を行った。

【0111】反応混合物を濃縮後、2%酢酸水溶液1L中に注ぎ、得られた重合体を沈澱させた。更に得られた重合体をアセトンに溶解させ、それを1%酢酸水溶液1L中に注いで重合体を沈澱させた後、十分に乾燥を行った。このようにして得られた12.1gの標題のポリマーは、光散乱法により重量平均分子量が13,000g/molであり、GPC溶出曲線より分散度（=Mw/Mn）が1.90の重合体であることが確認できた。更に、¹H-NMRの測定により、得られたポリマーは、

4-ヒドロキシシスチレン、2, 6-ジフルオロ-4-ヒドロキシシスチレン、1-tert-ブトキシ-1-トリフルオロメチルエチレンを49:20:31で含有することが判った。

【0112】[合成例2] Polymer 2: ポリ(4-ヒドロキシシスチレン)-ポリ(2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロスチレン)-ポリ(1-tert-ブトキシ-1-トリフルオロメチルエチレン) 共重合体

(0.4:0.3:0.3)の合成

500 mLのフラスコ中に4-アセトキシシスチレン7.48 g、2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロスチレン6.72 g、1-tert-ブトキシ-1-トリフルオロメチルエチレン5.8 gを投入し、トルエン80 gに溶解させた。次に系中の酸素を十分に除去した後、開始剤AIBN 0.76 gを仕込み、60℃まで昇温して24時間重合反応を行った。

【0113】反応混合物をヘキサン/エーテル(3:2)混合溶媒中に注ぎ、得られた重合体を沈澱させた後、重合体を1 Lのフラスコに移し、メタノール/THF(4:1)混合溶媒145 gに溶解させた。系中にトリエチルアミン16 g及び蒸留水5 gを添加し、60℃まで昇温して24時間加水分解反応を行った。

【0114】反応混合物を濃縮後、2%酢酸水溶液1 L中に注ぎ、得られた重合体を沈澱させた。更に得られた重合体をアセトンに溶解させ、それを1%酢酸水溶液1 L中に注いで重合体を沈澱させた後、十分に乾燥を行った。このようにして得られた14.5 gの標題のポリマーは、光散乱法により重量平均分子量が12,000 g/molであり、GPC溶出曲線より分散度(=Mw/Mn)が2.0の重合体であることが確認できた。更に、¹H-NMRの測定により、得られたポリマーは、4-ヒドロキシシスチレン、2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロスチレン、1-tert-ブトキシ-1-トリフルオロメチルエチレンを39:30:31で含有することが判った。

【0115】[合成例3] Polymer 3: ポリ

(2, 6-ジフルオロ-4-ヒドロキシシスチレン)-ポリ(1-tert-ブトキシ-1-トリフルオロメチルエチレン) 共重合体(0.5:0.5)の合成

500 mLのフラスコ中に2, 6-ジフルオロ-4-アセトキシシスチレン10.8 g、1-tert-ブトキシ-1-トリフルオロメチルエチレン9.2 gを投入し、トルエン80 gに溶解させた。次に系中の酸素を十分に除去した後、開始剤AIBN 0.72 gを仕込み、60℃まで昇温して24時間重合反応を行った。

【0116】反応混合物をヘキサン/エーテル(3:2)混合溶媒中に注ぎ、得られた重合体を沈澱させた後、重合体を1 Lのフラスコに移し、メタノール/THF(4:1)混合溶媒105 gに溶解させた。系中にトリエチルアミン12 g及び蒸留水4 gを添加し、60℃

まで昇温して24時間加水分解反応を行った。

【0117】反応混合物を濃縮後、2%酢酸水溶液1 L中に注ぎ、得られた重合体を沈澱させた。更に得られた重合体をアセトンに溶解させ、それを1%酢酸水溶液1 L中に注いで重合体を沈澱させた後、十分に乾燥を行った。このようにして得られた13.1 gの標題のポリマーは、光散乱法により重量平均分子量が11,000 g/molであり、GPC溶出曲線より分散度(=Mw/Mn)が1.95の重合体であることが確認できた。更に、¹H-NMRの測定により、得られたポリマーは、2, 6-ジフルオロ-4-ヒドロキシシスチレン、1-tert-ブトキシ-1-トリフルオロメチルエチレンを51:49で含有することが判った。

【0118】[合成例4] Polymer 4: ポリ(2, 6-ジフルオロ-4-ヒドロキシシスチレン)-ポリ(1-tert-ブトキシカルボニルオキシ-1-トリフルオロメチルエチレン) 共重合体(0.5:0.5)の合成

500 mLのフラスコ中に2, 6-ジフルオロ-4-アセトキシシスチレン9.66 g、1-tert-ブトキシカルボニルオキシ-1-トリフルオロメチルエチレン10.34 gを投入し、トルエン80 gに溶解させた。次に系中の酸素を十分に除去した後、開始剤AIBN 0.64 gを仕込み、60℃まで昇温して24時間重合反応を行った。

【0119】反応混合物をヘキサン/エーテル(3:2)混合溶媒中に注ぎ、得られた重合体を沈澱させた後、重合体を1 Lのフラスコに移し、メタノール/THF(4:1)混合溶媒145 gに溶解させた。系中にトリエチルアミン16 g及び蒸留水5 gを添加し、60℃まで昇温して24時間加水分解反応を行った。

【0120】反応混合物を濃縮後、2%酢酸水溶液1 L中に注ぎ、得られた重合体を沈澱させた。更に得られた重合体をアセトンに溶解させ、それを1%酢酸水溶液1 L中に注いで重合体を沈澱させた後、十分に乾燥を行った。このようにして得られた15.3 gの標題のポリマーは、光散乱法により重量平均分子量が12,000 g/molであり、GPC溶出曲線より分散度(=Mw/Mn)が1.85の重合体であることが確認できた。更に、¹H-NMRの測定により、得られたポリマーは、2, 6-ジフルオロ-4-ヒドロキシシスチレン、1-tert-ブトキシカルボニルオキシ-1-トリフルオロメチルエチレンを50:50で含有することが判った。

【0121】[合成例5] Polymer 5: (2, 3-ジフルオロ-4-ヒドロキシシスチレン)-ポリ(1-tert-ブトキシ-1-トリフルオロメチルエチレン) 共重合体(0.5:0.5)の合成

500 mLのフラスコ中に2, 3-ジフルオロ-4-アセトキシシスチレン10.82 g、1-tert-ブトキシ-1-トリフルオロメチルエチレン9.18 gを投入

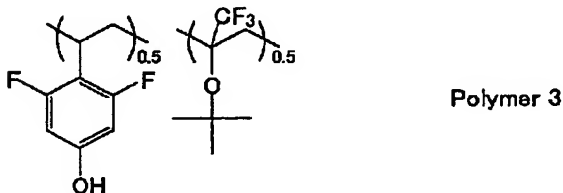
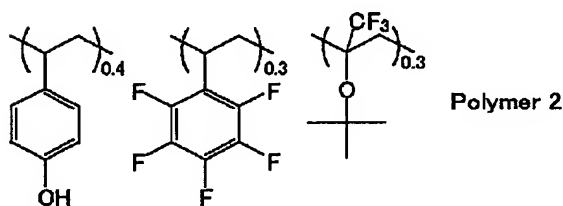
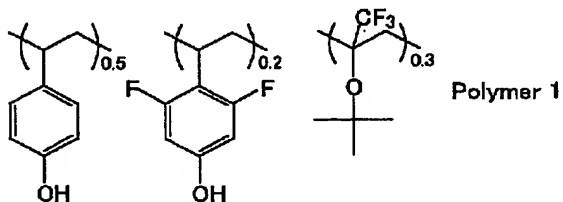
し、トルエン80gに溶解させた。次に系中の酸素を十分に除去した後、開始剤AIBN0.72gを仕込み、60℃まで昇温して24時間重合反応を行った。

【0122】反応混合物をヘキサン/エーテル(3:2)混合溶媒中に注ぎ、得られた重合体を沈澱させた後、重合体を1Lのフラスコに移し、メタノール/THF(4:1)混合溶媒105gに溶解させた。系中にトリエチルアミン12g及び蒸留水4gを添加し、60℃まで昇温して24時間加水分解反応を行った。

【0123】反応混合物を濃縮後、2%酢酸水溶液1L中に注ぎ、得られた重合体を沈澱させた。更に得られた重合体をアセトンに溶解させ、それを1%酢酸水溶液1L中に注いで重合体を沈澱させた後、十分に乾燥を行った。このようにして得られた12.1gの標題のポリマーは、光散乱法により重量平均分子量が14,000g/molであり、GPC溶出曲線より分散度(=Mw/Mn)が1.95の重合体であることが確認できた。更に、¹H-NMRの測定により、得られたポリマーは、2,3-ジフルオロ-4-ヒドロキシスチレン、1-tert-ブトキシ-1-トリフルオロメチルエチレンを51:49で含有することが判った。

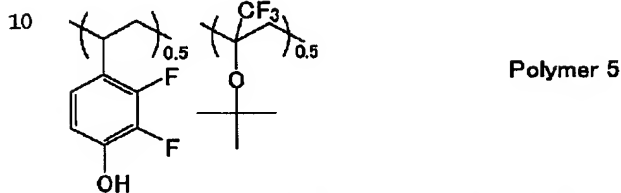
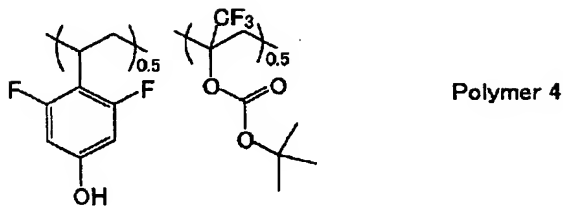
【0124】

【化25】



【0125】

【化26】



【0126】次に、上記ポリマーを下記のように評価した。上記合成例1~5で得られたポリマー1gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート10gに十分に溶解させ、0.2μmのフィルターで濾過して、ポリマー溶液を調製した。一方、比較例として分子量10,000、分散度(Mw/Mn)1.10の単分散ポリヒドロキシスチレンの30%をテトラヒドロピラニル基で置換したポリマーを合成し、透過率比較例ポリマー1とした。また、分子量15,000、分散度1.70のポリメチルメタクリレートと比較例ポリマー2、メタ/バラ比40/60で分子量9,000、分散度2.50のノラックポリマーを比較例ポリマー3とした。得られた比較例ポリマー1gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート10gに十分に溶解させ、0.2μmのフィルターで濾過して、同様にポリマー溶液を調製した。

【0127】上記ポリマー溶液をMgF₂基板にスピンコーティングし、ホットプレートを用いて100℃で90秒間ベークし、厚さ200nmのポリマー層をMgF₂基板上に作成した。真空紫外光度計(日本分光製、VUV200S)を用いて248nm、193nm、157nmにおける透過率を測定した。結果を表1に示す。

【0128】

【表1】

	透過率 248nm(%)	透過率 193nm(%)	透過率 157nm(%)
合成例 1 ポリマー	90	15	28
合成例 2 ポリマー	90	20	36
合成例 3 ポリマー	88	18	38
合成例 4 ポリマー	90	17	36
合成例 5 ポリマー	90	15	32
比較例 1 ポリマー	88	2	7
比較例 2 ポリマー	92	75	9
比較例 3 ポリマー	72	3	10

【0129】また、上記ポリマー溶液をSi基板にスピ
ンコートし、ホットプレートを用いて100℃で90秒
間ベークして膜厚300nmのポリマー膜を作成した。
ポリマー膜を作成したウェハーを、下記2系統の条件で
評価した。結果を表2に示す。

(1) CHF₃/CF₄系ガスでのエッチング試験
東京エレクトロン株式会社製ドライエッチング装置TE
-8500Pを用い、エッチング前後のポリマー膜の膜
厚差を求めた。エッチング条件は下記に示す通りであ
る。

チャンバー圧力 40.0Pa
RFパワー 1,300W
ギャップ 9mm
CHF₃ガス流量 30ml/min
CF₄ガス流量 30ml/min
Arガス流量 100ml/min *

10*時間

60sec

(2) Cl₂/BCl₃系ガスでのエッチング試験

日電アネルバ株式会社製ドライエッチング装置L-50
7D-Lを用い、エッチング前後のポリマー膜の膜厚差
を求めた。エッチング条件は下記に示す通りである。

チャンバー圧力 40.0Pa
RFパワー 300W
ギャップ 9mm
Cl₂ガス流量 30ml/min
BCl₃ガス流量 30ml/min
CHF₃ガス流量 100ml/min
O₂ガス流量 2ml/min
時間 60sec

【0130】

【表2】

	CHF ₃ /CF ₄ 系ガスエッチング速度 (nm/min)	Cl ₂ /BCl ₃ 系ガスエッチング速度 (nm/min)
合成例 1 ポリマー	100	108
合成例 2 ポリマー	99	110
合成例 3 ポリマー	108	120
合成例 4 ポリマー	109	121
合成例 5 ポリマー	109	120
比較例 1 ポリマー	110	210
比較例 2 ポリマー	180	350
比較例 3 ポリマー	85	103

【0131】レジストの評価

次に、上記ポリマー及び下記に示す酸発生剤(PAG
1、2)、塩基性化合物を、フッ素系界面活性剤FC-
430(住友スリーエム(株)製)を100ppm含有
したプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテ
ート(PGMEA)に十分に溶解させ、0.1μmのPT
FEフィルターで濾過してレジスト溶液を調製した。表
3にその組成を示す。

【0132】得られたレジスト液を、シリコンウェハー
にDUV-30(日産化学製)を55nmの膜厚で成膜
して、KrF光(248nm)で反射率を1%以下に抑
えた基板上にスピニングし、ホットプレートを用
いて100℃で90秒間ベークし、レジストの厚みを
300nmの厚さにした。これをエキシマレーザーステ

ッパー(ニコン社、NSR-S202A、NA-0.

6、σ0.75、2/3輪帯照明)を用いて露光し、露
光後直ちに110℃で90秒間ベークし、2.38%の
テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液で60
秒間現像を行って、ラインアンドスペースが1:1のパ
ターンを得た。

【0133】得られたレジストパターンを次のように評
価した。結果を表3に示す。

評価方法: 0.25μmのラインアンドスペースを1:
1で解像する露光量を最適露光量(感度: Eop)とし
て、この露光量において分離しているラインアンドス
ペースの最小線幅を評価レジストの解像度とした。

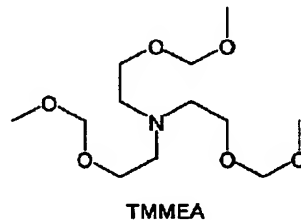
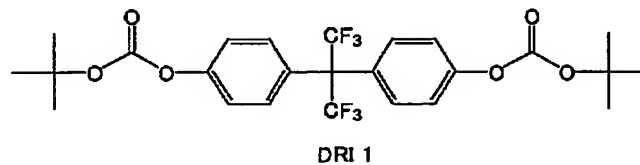
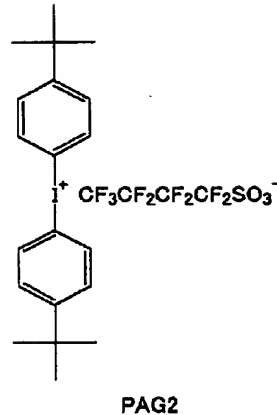
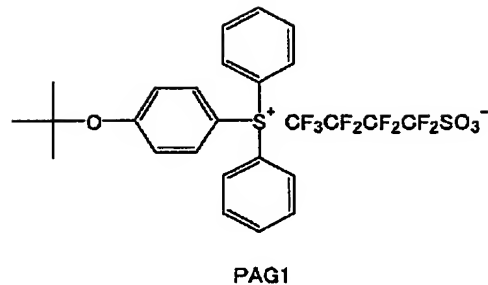
【0134】

【表3】

ホリマー (重量部)	酸発生剤 (重量部)	塩基性 化合物 (重量部)	溶解阻止剤 (重量部)	溶媒 (重量部)	感度 (mJ/cm ²)	解像度 (μ m)
合成例1ホリマー (100)	PAG1 (2)	トリブチルアミン (0.1)	-	PGMEA (900)	30	0.20
合成例2ホリマー (100)	PAG1 (2)	トリブチルアミン (0.1)	-	PGMEA (900)	20	0.19
合成例3ホリマー (100)	PAG1 (2)	トリブチルアミン (0.1)	-	PGMEA (900)	24	0.20
合成例4ホリマー (100)	PAG1 (2)	トリブチルアミン (0.1)	-	PGMEA (900)	28	0.20
合成例5ホリマー (100)	PAG1 (2)	トリブチルアミン (0.1)	-	PGMEA (900)	30	0.20
合成例1ホリマー (100)	PAG2 (2)	トリブチルアミン (0.1)	-	PGMEA (900)	22	0.18
合成例1ホリマー (100)	PAG1 (2)	トリエタノールアミン (0.1)	-	PGMEA (900)	25	0.20
合成例1ホリマー (100)	PAG1 (2)	TMMEA (0.2)	-	PGMEA (900)	25	0.20
合成例1ホリマー (100)	PAG1 (2)	トリブチルアミン (0.1)	DR11 (20)	PGMEA (900)	28	0.20

【0135】

【化27】



【0136】表1～3の結果より、本発明の高分子化合物を用いたレジスト材料は、F₂エキシマレーザー（157nm）付近の波長における十分な透明性と、解像力*

＊と感度を満たし、エッチング後の膜厚差が小さいことにより、優れた耐ドライエッチング性を有していることがわかった。

フロントページの続き

(72)発明者 畠山 潤
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1
信越化学工業株式会社新機能材料技術研究所内
(72)発明者 原田 裕次
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1
信越化学工業株式会社新機能材料技術研究所内
(72)発明者 渡辺 淳
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1
信越化学工業株式会社新機能材料技術研究所内
(72)発明者 笹子 勝
大阪府門真市大字門真1006番地
(72)発明者 遠藤 政孝
大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 岸村 眞治
大阪府門真市大字門真1006番地
(72)発明者 大谷 充孝
埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラル硝子株式会社化学研究所内
(72)発明者 宮澤 覚
埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラル硝子株式会社化学研究所内
(72)発明者 堤 憲太郎
埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラル硝子株式会社化学研究所内
(72)発明者 前田 一彦
東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1
セントラル硝子株式会社内

F ターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA09 AB16 AC04
AC05 AC06 AC08 AD03 BE00
BG00 CC03 CC20 FA01 FA03
FA12 FA17
4J100 AB07P AB07R AE38Q BA02Q
BA03P BA03Q BA07Q BA11Q
BA15Q BB07P BB07R BB18P
BB18R BC03Q BC04Q BC08Q
BC09Q BC12Q BC22Q BC23Q
BC53Q BC60Q CA03 CA04
CA05 CA06 DA01 DA04 DA61
JA38